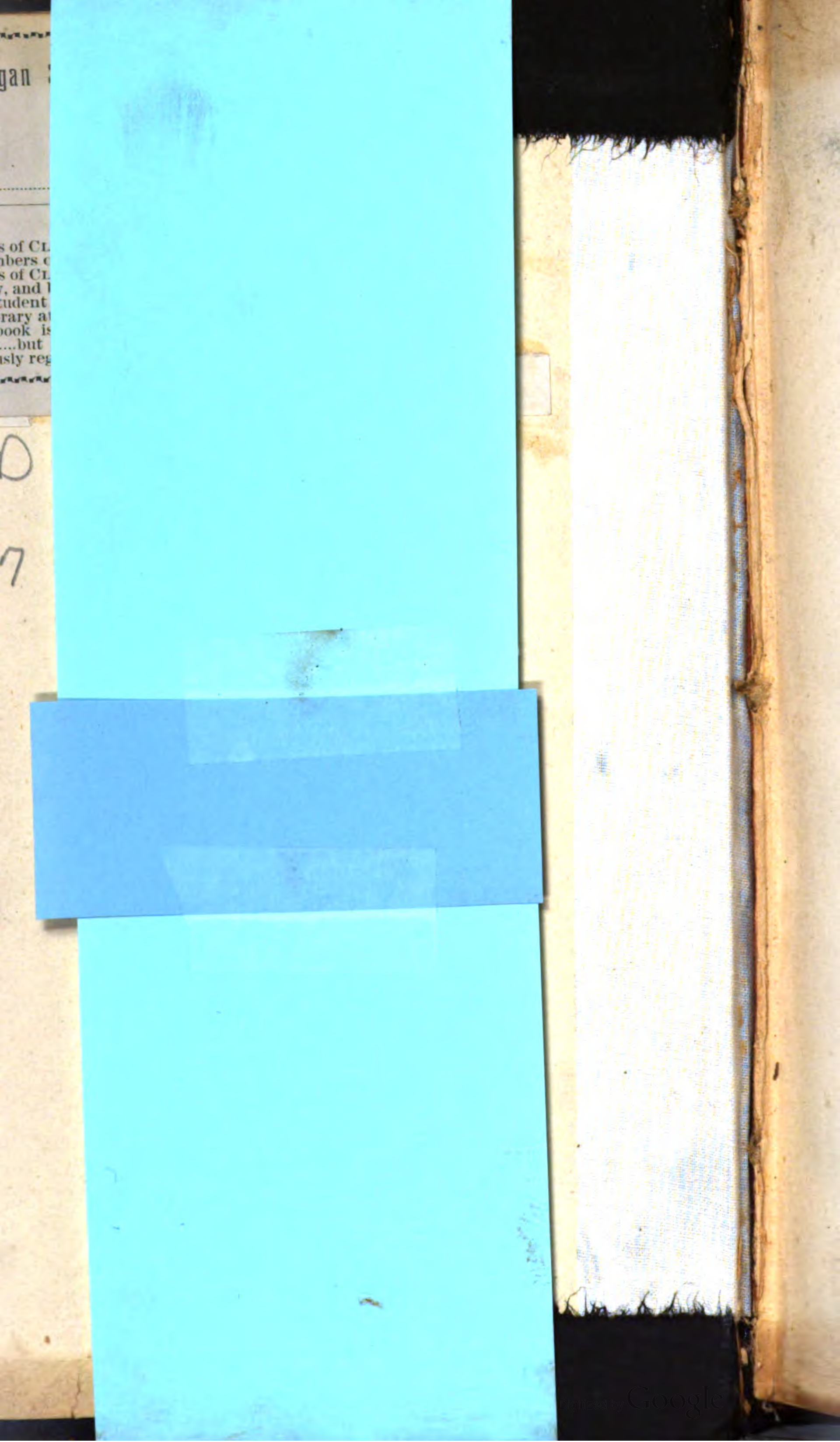






ANNALES

DE

CHIMIE ET DE PHYSIQUE.

CINQUIÈME SÉRIE.

1882.

ANNALES

DE

CHIMIE ET DE PHYSIQUE,

PAR

MM. CHEVREUL, DUMAS, BOUSSINGAULT,
WURTZ, BERTHELOT, PASTEUR,

AVEC LA COLLABORATION DE

M. BERTIN.

CINQUIÈME SÉRIE. — TOME XXV.

PARIS,
G. MASSON, ÉDITEUR,
LIBRAIRE DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE,
Boulevard Saint-Germain
(en face de l'École de Médecine).

IMPRIMERIE DE GAUTHIER-VILLARS,
Quai des Augustins, 55.

1882

ANNALES

DE

CHIMIE ET DE PHYSIQUE.

RECHERCHES HISTORIQUES SUR LES ÉTALONS DE L'OBSERVATOIRE;

PAR M. C. WOLF.

INTRODUCTION.

Près de quatre-vingts ans se sont écoulés depuis qu'un arrêté du premier Consul, en date du 1er vendémiaire an XII, a ordonné le dépôt à l'Observatoire de Paris de deux étalons du mètre et du kilogramme identiques à ceux des Archives nationales, et des appareils qui ont servi à l'établissement du système métrique. La garde de ces instruments était confiée au Bureau des Longitudes; elle a passé depuis 1854 au Directeur de l'Observatoire.

La transmission des pouvoirs, on le sait, ne s'est pas toujours opérée à l'amiable : les renseignements oraux sur les instruments de l'Observatoire ont fait le plus souvent défaut, et, pendant plus de cinquante ans, il n'a existé aucun catalogue régulier de ces instruments; aujourd'hui les savants qui ont pris part aux opérations de l'établissement du système métrique sont tous morts les uns après les autres. On ne peut donc s'étonner si actuellement il règne, à l'Observatoire et dans le monde savant, de nombreuses incertitudes touchant les traditions relatives

aux appareils employés par les deux Commissions du mètre, si parfois même ces traditions ont été complètement perdues.

A l'étranger, des doutes ont été élevés récemment sur l'authenticité de l'un de nos étalons historiques, la toise du Pérou. Dans le préambule de ses observations, faites en 1870 avec l'appareil du pendule de Bessel, M. C.-F.-W. Peters écrit, en parlant de la toise de Bessel :

« Da das Original der Toise du Pérou seit jener Zeit verloren gegangen ist, so hat diese genaue Copie erhöhte Bedeutung erhalten. » « Comme, depuis l'époque des expériences de Bessel, l'original de la toise du Pérou a été perdu, cette copie exacte (qui en a été faite en 1823 par Fortin et qui est connue sous le nom de *toise de Bessel*) a acquis un haut accroissement d'importance. »

L'attention de M. l'amiral Mouchez, directeur de l'Observatoire, ayant été appelée, par le *Standard Office* de Londres, sur cette assertion de M. Peters, il m'a chargé des recherches nécessaires pour vérifier l'authenticité et l'état de conservation de la règle de fer que l'Observatoire possède sous le nom de *toise du Pérou*. Ces recherches, celles auxquelles je m'étais livré depuis mon entrée à l'Observatoire, les renseignements que j'avais eu la bonne fortune d'obtenir autrefois de MM. Mathieu et Laugier, m'ont permis de reconstituer d'une manière complète l'histoire, non seulement de cette toise, mais aussi de nos autres étalons et des appareils qui ont servi à leur construction, et de démontrer que, à l'exception de quatre pièces d'importance secondaire qui ont disparu à des époques que l'on peut préciser, tous les étalons et instruments déposés à l'Observatoire en exécution de l'arrêté du 1[er] vendémiaire an XII y existent encore aujourd'hui, en bon état de conservation et avec des caractères indéniables d'authenticité.

Je diviserai mon travail en trois Parties : la première a pour objet les deux toises du Pérou et du Nord ; la deuxième est relative au mètre et aux règles et appareils qui ont servi à le construire ; la troisième renferme l'histoire des étalons de poids.

PREMIÈRE PARTIE.

LES TOISES DU PÉROU ET DU NORD.

CHAPITRE PREMIER.

HISTOIRE DES TOISES DU PÉROU ET DU NORD.

La Condamine, dans la *Mesure des trois premiers degrés du méridien*, 1751, raconte comme il suit (p. 75) l'origine de nos deux toises :

« Nous avions emporté avec nous, en 1735, une règle de fer poli, de 17 lignes de largeur sur $4\frac{1}{2}$ d'épaisseur. M. Godin, aidé d'un artiste habile ([1]), avait mis toute son attention à ajuster la longueur de cette règle sur celle de la toise *étalon*, qui a été fixée, en 1668, au pied de l'escalier du grand Châtelet de Paris ([2]). Je prévis que cet ancien étalon, fait assez grossièrement, et d'ailleurs exposé aux chocs, aux injures de l'air, à la rouille, au contact de toutes les mesures qui y sont présentées, et à la malignité de tout mal-intentionné, ne serait guère propre à rectifier dans la suite la toise qui allait servir à la mesure de la Terre, et devenir l'original auquel les autres devraient être comparées. Il me parut donc très nécessaire, en emportant une toise bien vérifiée, d'en laisser à Paris une autre de même matière et de même forme, à laquelle on pût avoir recours s'il arrivait quelque accident à la nôtre pendant un si long voyage.

([1]) Langlois, ingénieur du roi et de MM. de l'Académie des Sciences pour les instruments d'Astronomie.

([2]) *Voir* page 30 l'histoire de cette toise étalon.

Je me chargeai d'office du soin d'en faire faire une toute pareille. Cette seconde toise fut construite par le même ouvrier, et avec les mêmes précautions que la première. Les deux toises furent comparées ensemble dans une de nos Assemblées, et l'une des deux resta en dépôt à l'Académie : c'est la même qui a été depuis portée en Laponie par M. de Maupertuis, et qui a été employée à toutes les opérations des Académiciens envoyés au cercle polaire. Celle que nous emportâmes, et qui nous a toujours servi dans le voyage, est restée à Quito, entre les mains de M. Godin, et sera vraisemblablement bientôt en France. »

Ces derniers mots nous montrent que La Condamine, en écrivant ce qui précède, n'avait pas la toise du Pérou sous les yeux.

La comparaison des deux règles dont il est ici question eut lieu dans une des séances de l'Académie des Sciences, du mois d'avril 1735 ([1]). Malheureusement les procès-verbaux des séances de ce mois, conservés dans les Archives de l'Institut, présentent une lacune, et M. Maindron m'a dit n'avoir retrouvé aucune trace de cette opération.

Mais Lalande donne, au Livre XV de son *Astronomie*, quelques détails sur cette comparaison :

« On y appliqua, à l'aide d'une loupe, un compas à verge garni de deux pointes; méthode à la vérité où il pourrait bien se glisser $\frac{1}{25}$ de ligne d'erreur : elles furent aussi ajustées l'une contre l'autre sur une table, et les deux faces de chaque extrémité, soit au tact, soit à la loupe, parurent d'une exacte continuité (*Astronomie*, troisième édition, Liv. XV, p. 8.)

Les deux toises étaient accompagnées de leurs étalons, c'est-à-dire de deux barres de fer, portant à leurs extrémités deux saillies ou redents perpendiculaires à la barre,

---

([1]) La Condamine, *Remarques sur la toise-étalon du Châtelet*, etc. (*Mémoires de l'Académie royale des Sciences*, 1772, 2e Partie, p. 489. Ce Mémoire fut lu à l'Académie le 29 juillet 1758).

ajustés de façon que la toise pût y entrer exactement ([1]). Cet étalon ou matrice servait à vérifier la conservation de la longueur de la toise, et aussi à ajuster à la même longueur les règles, ordinairement en bois, qui étaient employées sur le terrain. L'abbé Outhier, dans le *Journal d'un voyage au Nord*, décrit minutieusement la série des opérations d'étalonnage de ces règles. La toise-étalon du Châtelet, dont il a été question plus haut, était un étalon ou matrice de cette espèce.

La toise du Pérou courut à cette époque grand risque d'être perdue.

« Lorsque j'écrivais, en 1748, ce qui précède, dit La Condamine ([2]), je croyais que cette règle de fer, que j'appelle notre toise, était encore à Quito entre les mains de M. Godin, et j'ignorais qu'elle était à Paris depuis plusieurs mois.... M. de Maurepas avait donné l'ordre à M. Joseph de Jussieu de rapporter en France une copie des observations, la toise et les autres instruments de l'Académie.... Ces instruments, arrivés à bon port à la fin de 1748, ou vers le commencement de 1749, à l'adresse de M. le comte de Maurepas, furent portés, sans que j'en eusse connaissance, au Cabinet des machines de l'Académie, transporté depuis quelques années au Jardin royal des Plantes..... Trois ans et plus se passèrent, à compter de cette époque, sans que j'entendisse parler de notre toise, jusqu'à ce qu'en ayant demandé avec empressement des nouvelles à M. Godin, en 1752, à son arrivée d'Amérique, j'appris avec surprise que la toise était en France depuis près de quatre ans. Je me donnai tous les soins nécessaires pour en faire la recherche; enfin elle se trouva dans le garde-meuble du Jardin royal, en bon état, renfermée dans un

([1]) L'abbé OUTHIER, *Journal d'un voyage au Nord* en 1736 et 1737, p. 137; Paris, 1744. — LA LANDE, *Astronomie*, 3e édition, t. XV, p. 7. Cet Ouvrage de La Lande m'a fourni sur les toises un grand nombre de renseignements précieux. L'exemplaire que possède l'Observatoire est enrichi d'une foule de notes manuscrites de la Lande, qui préparait une 4e édition de son Ouvrage.

([2]) *Loco citato*, p. 488.

étui de bois, solide et doublé de serge, où elle avait toujours été conservée. Je ne voulus point la retirer, je réitérai seulement ma demande pour la vérification de la toise de MM. Cassini, conservée à l'Observatoire, et pour la comparaison à la nôtre. »

Une comparaison générale des toises qui existaient à Paris eut lieu, en 1756, à l'occasion des opérations faites par ordre de l'Académie pour mesurer la distance entre les centres des pyramides de Villejuif et de Juvisy, extrémités de la base de Picard.

Sur la proposition de Godin (¹), les diverses toises

(¹) Godin, revenu du Pérou en 1752, avait été nommé par le roi, sur la proposition de M. d'Argenson, pensionnaire vétéran de l'Académie en même temps que Maupertuis (Procès-verbal de la séance du 16 juin 1756). La proposition de Godin (23 juin 1756) est formulée en termes excellents qui me paraissent dignes d'être conservés :

« ...... Pour s'entendre, il faut parler la même langue : traitons de la figure de la Terre sur les mesures actuelles en employant la même toise. Nous avons celle du Pérou, celle de Laponie, celle de France, celle de M. de Mairan qui a servi de modèle pour la Moscovie et pour l'Italie; nous en aurons une autre du cap de Bonne-Espérance, nous avons eu celle qui a servi à M. Picard, une règle de 4 pieds qui doit exister; enfin il y a un étalon public à Paris auquel il paraît convenable de rapporter toutes ces mesures, à moins qu'on ne préfère d'en établir et conserver un autre particulier à l'Académie.

» Je crois absolument nécessaire et je demande que l'on compare toutes ces mesures entre elles à une même température, au-dessus et au-dessous de la moyenne; puisqu'on a mesuré dans le chaud et dans le froid, puisque les métaux, quoique de la même nature, ne résultent pas les mêmes, et que, quand ils le seraient, il y a de la différence entre l'allongement des mêmes métaux par la chaleur et leur accourcissement par le froid.

» Il faut donc exposer ces toises pendant quelque temps ensemble, avec un thermomètre d'une construction connue, à un même degré de chaleur que la saison actuelle fournit, et à un même degré de froid que l'on peut obtenir par différents moyens. Il faut comparer ces toises affectées de ces différentes impressions, constater cette comparaison, et la rapporter à un étalon qui, déposé à l'Académie, sera un modèle permanent pour les étrangers et pour la postérité; que cet étalon soit d'une matière et d'une construction les moins susceptibles de variation, de verre par exemple, quant à la matière; qu'il soit d'ailleurs relatif à la température moyenne de l'air; et qu'il soit fait mention expresse de ma représentation et de son exécution, si elle a lieu, tant dans les registres de l'Académie, que dans son histoire imprimée. »

furent rassemblées à l'Académie et comparées entre elles, à l'exception de la toise de France ou des Cassini. La toise du Nord et son étalon furent apportés le 23 juin par Le Monnier, qui les avait gardés depuis le retour de l'expédition de Laponie.

« J'ai aussi, dit-il, déposé à l'Académie, le 23 juin, la toise de Messrs du Pérou, que j'ai retirée des mains de M. de Buffon, trésorier de l'Académie, à qui elle a été renvoyée d'Amérique, et cela sur un avis que m'en a donné M. de la Condamine dans sa lettre datée du 15 avril à Rome, de cette année 1756. Il ne reste plus qu'à faire une nouvelle comparaison de toutes ces toises, afin que les Commissaires, instruits successivement de l'authenticité qu'elles ont, et des accidents qui ont pu leur arriver, soient en état de faire un rapport à l'Assemblée. » (Procès-verbaux de l'Académie, séance du 26 juin 1756.)

La comparaison des deux toises eut lieu quelques jours après, probablement le 26 juin. Le résultat en est consigné dans le Mémoire d'une des Commissions chargées de vérifier la base de Picard.

« Nous nous sommes servis, disent-ils (pour étalonner les perches en bois employées à la mesure de la base), de la toise des Académiciens du cercle polaire, et nous avons regardé les arêtes de ses extrémités comme les vrais termes de sa longueur. La toise du Pérou, marquée par deux points assez gros, n'est pas absolument la même; mais la différence est très peu considérable : nous l'avons évaluée à un vingtième de ligne, ou crue à peu près égale à la moitié du diamètre d'un des points [1]. »

La Condamine constate aussi la différence de longueur des deux toises et il en fait connaître la cause :

---

[1] Opérations faites par ordre de l'Académie pour mesurer l'intervalle entre les centres des pyramides de Villejuif et de Juvisy, etc., par MM. Bouguer, Camus, Cassini de Thury et Pingré (p. 178). — Lalande dit aussi : « Il y a sur l'excédent de cette toise deux points dont on s'est toujours servi pour les opérations de l'équateur, mais ils sont exactement à la même distance que les entailles (*Astronomie*, Livre XV, p. 10).

« La toise du Nord, dans son état présent, est plus courte de $\frac{1}{25}$ de ligne que celle de l'Équateur, à laquelle elle était égale.... On sait que le vaisseau sur lequel elle était embarquée, au retour, fit naufrage dans le golfe de Bothnie; la toise fut mouillée de l'eau de la mer; c'est surtout aux extrémités et aux arêtes d'un fer limé que la rouille s'attache. Cette rouille n'a pu être enlevée sans que la toise perdît un peu de sa longueur (¹) ».

Le *Journal du voyage au Nord*, de l'abbé Outhier, contient (p. 170) le récit de ce naufrage ou plus exactement de l'échouage du vaisseau (lundi 10 juin 1737) qui ramenait à Stockholm les instruments de la Commission du cercle polaire et quatre membres de cette Commission, Maupertuis, Clairaut, Sommereux et Herbelot. Les autres membres, qui revenaient par terre, accoururent au secours de leurs collègues, échoués sur la côte à deux milles de Pitheå, et tous ensemble revinrent à Stockholm, où ils procédèrent, dans l'après-dînée du 26 juillet, au nettoyage et à l'emballage de leurs instruments (*ibid.*, p. 189).

Est-il vrai que la toise du Nord ait été rouillée dans ce naufrage et que la rouille n'ait pu être enlevée sans que la toise perdît un peu de sa longueur? Était-elle primitivement égale à la toise du Pérou à moins de $\frac{1}{20}$ de ligne, et la constatation actuelle de cette différence de $\frac{1}{20}$ prouvait-elle que la toise avait été altérée? Voici les documents que j'ai pu recueillir sur cette question, qui souleva, dit-on, dans l'Académie des querelles dont le souvenir confus laisse encore aujourd'hui, dans l'esprit de quelques savants, des doutes sur l'intégrité de la toise du Nord.

Dans sa Note lue à l'Académie le 26 juin 1756, dont j'ai cité plus haut le dernier passage, Le Monnier s'exprime ainsi :

(¹) *Mémoire sur les toises*, p. 492.

« A mon retour du Nord, j'ai comparé l'étalon fait sur la toise que MM. du Fay et de la Condamine nous ont assuré être égale à celle du Pérou, avec une autre toise appartenant à M. de Mairan et à laquelle cet étalon avait été trouvé parfaitement égal avant notre voyage.

Cette comparaison faite, en 1738, en présence de M. de Mairan, me fit voir que, malgré le naufrage, l'eau de la mer n'avait pas endommagé sensiblement notre étalon, puisque les deux toises y entraient comme auparavant sans être forcées ni sans que ces mêmes toises parussent trop courtes. Depuis ce temps, M. Camus m'ayant emprunté l'étalon, je lui ai toujours entendu dire, pendant notre voyage à Amiens fait en 1739, ce qu'il m'a répété les années suivantes, que cet étalon était trop court de $\frac{1}{10}$ de ligne. Voilà tout ce qui concerne l'étalon que nous avons porté au Nord, et que j'ai déposé à l'Académie le 23 juin de cette année 1756.

Je trouve aussi que la toise que nous ont laissée MM. du Pérou, conjointement avec notre étalon du cercle polaire, entre comme autrefois dans l'étalon lorsque je l'ai comparée à notre retour avec la toise de M. de Mairan. »

A ce moment 26 juin, Le Monnier admettait donc que ni la toise ni son étalon n'avaient souffert du naufrage. Mais Camus disait dès 1739 que l'étalon était devenu trop court.

Plus tard, Le Monnier lut à l'Académie son Journal des observations faites pour la mesure de la base de Villejuif, qu'il avait déposé le 24 juillet 1756; ce Journal est transcrit tout au long dans le procès-verbal de la séance du 26 mars 1757 (¹).

(¹) Le Monnier l'a publié aussi dans une brochure anonyme intitulée : *Premières observations faites par ordre du Roi pour connaître la distance terrestre entre Paris et Amiens avec les mêmes mesures qui ont servi au Nord et au Pérou, où l'on déduit successivement divers détails préliminaires pour constater la grandeur du degré de France et pour décider de la courbure du méridien.* Paris, Imprimerie royale, 1757. Je n'ai trouvé à la Bibliothèque nationale que la première partie de cette publication, contenant le Journal des observations entièrement conforme au texte du procès-verbal de l'Académie.

J'en extrais les passages relatifs au sujet qui nous occupe.

« Le 26 juin. — I. La distance des points marqués sur la toise du Pérou a paru tant soit peu plus grande que les deux extrémités de la toise du Nord : l'on en mesurera bientôt la quantité avec une machine que l'on construit; cela ne va guère qu'à $\frac{1}{20}$ de ligne ou $\frac{1}{30}$.

II. La toise du Nord entrait dans l'étalon ou compas d'épaisseur qui est de fer et d'acier, mais non pas assez librement.

III. La toise de M. de Mairan est plus courte que l'étalon d'environ $\frac{1}{15}$ de ligne, mais l'on en doit mesurer la quantité avec la même machine que ci-dessus.

Autre considération. M. Camus nous a révélé qu'il avait fait mettre au feu l'étalon du Nord, qu'il devait être en effet tant soit peu trop court, et depuis que l'on y a touché les faces n'en sont plus parallèles : l'on a résolu de le réformer.

Le 28 juin. — I. L'on a usé les faces de l'étalon, en sorte que la toise du Nord y entrait librement, mais sans laisser de vuide, et cela par les milieux des faces : la toise du Nord ne descendait pas au delà du milieu de chaque carré d'acier.

II. Les sept petites perches.....

Immédiatement après, j'ai envoyé l'étalon à la forge pour l'accourcir, afin d'user les faces parallèlement, et le mettre ensuite à la longueur de la toise du Nord ou de la toise dont on conviendra. Nous nous sommes chargés, M. Camus et moi, de le faire rétablir. Ayant fait rougir l'étalon par le milieu, cela m'a paru l'allonger d'un pouce; deux heures après il était refroidi. »

Les jours suivants, on s'occupe de l'étalonnage des règles de bois, puis de la mesure de la base. Il n'est plus question de la toise ni de son étalon.

Le seul passage du Journal de Le Monnier où apparaisse un blâme contre Camus est celui-ci : « M. Camus *nous a révélé* qu'il avait fait mettre au feu l'étalon du Nord. » Or ce mot fut très vivement reproché à Le Monnier par ses collègues et surtout par Bouguer qui, dans un Mémoire

manuscrit conservé aux Archives de l'Observatoire, s'exprime en ces termes :

« On retrouve dans son imprimé (la brochure anonyme de Le Monnier) tous les passages que l'Académie désapprouva hautement lorsqu'elle entendit, à différentes reprises, la lecture de ses papiers. Autre considération, dit-il (page 8), M. Camus nous a révélé, etc. On essaya de lui faire apercevoir combien le mot *révélé* était impropre dans cette rencontre, par la fausse idée qu'il faisait naître ([1]). »

Lalande, à cette époque membre adjoint de l'Académie, qui avait assisté en volontaire aux opérations d'une des Commissions de la base de Villejuif, a résumé les faits en quelques lignes dans le livre XV de son *Astronomie* (p. 9) :

« Cependant Camus soutint devant l'Académie, le 3 juillet 1756, que cette toise n'avait souffert aucune altération; mais il convint que l'étalon avait été mis au feu, que la toise n'y entrait plus, et qu'on avait limé l'étalon, le 28 juin 1756, pour y faire entrer la toise avant de s'en servir pour la mesure du 1er juillet 1756; il y avait donc quelque lieu de croire que cette toise du Nord avait pu être égale dans le principe à celle du Pérou. »

A quelle époque Camus avait-il mis au feu l'étalon du Nord pour la première fois? Les faces de cet étalon avaient-elles été limées avant le 28 juin, comme le prétend Le Monnier? Ce sont des questions difficiles à résoudre,

---

([1]) Ce Mémoire, dont je dois la connaissance aux bienveillantes indications de M. de la Gournerie, est intitulé : *Remarques sur la proposition d'insérer dans les Mémoires de l'Académie royale des Sciences le detail des operations faites par M. Le Monnier aux environs de Paris pour déterminer le degré terrestre.* C'est une critique assez vive de la brochure de Le Monnier, que celui-ci, après l'avoir publiée sous le voile de l'anonyme, voulait encore faire insérer dans les Mémoires de l'Académie. C'est au sujet de ses opérations, dans le cours desquelles Le Monnier semble avoir plusieurs fois blessé ses confrères, bien plutôt qu'au sujet de la toise du Nord, que me paraissent avoir surgi les querelles dont j'ai parlé plus haut.

mais dont la solution ne nous intéresse que secondairement, puisque cet étalon, remis plusieurs fois au feu et réformé, est depuis longtemps perdu. Mais quant à la toise du Nord elle-même, il me semble ressortir clairement de tous les documents cités que les Académiciens de 1756 ne doutaient pas de sa parfaite conservation, malgré la différence de $\frac{1}{20}$ de ligne qu'ils venaient de constater entre sa longueur et celle de la toise du Pérou.

Le témoignage contraire de La Condamine ne saurait avoir une très grande valeur. Il était en Italie au moment des comparaisons. D'ailleurs, le but de son Mémoire de 1758 était d'arriver à faire choisir la toise du Pérou, notre toise comme il l'appelle, pour étalon de la toise de France; et il a dû s'efforcer de montrer que seule elle avait été conservée à l'abri de tout soupçon, et qu'ainsi elle représentait le mieux l'ancienne longueur de l'étalon du Châtelet.

Nous verrons dans le Chapitre suivant que La Condamine avait en effet raison de préférer la toise du Pérou à celle du Nord, dont les extrémités, beaucoup moins bien travaillées, présentent des inégalités de longueur notables. Mais il sera établi en même temps que ces inégalités suffisent à expliquer la divergence des résultats de 1735 et 1756, et qu'il n'existe, par suite, aucun motif de croire que la toise du Nord ait, dans cet intervalle de temps, perdu un peu de sa longueur.

Il existait à Paris, à cette époque, d'autres toises célèbres : celle des Cassini ou des degrés de France, celle de Mairan, et celle que la Caille avait employée au cap de Bonne-Espérance.

On conservait à l'Observatoire deux toises en fer : l'une, à quatre faces égales, avait appartenu à M. de la Hire; l'autre, la toise de MM. de Cassini, employée par eux à la mesure des degrés de France, était identique en longueur,

dit-on, à celle du Nord avant son naufrage, et par conséquent à la toise du Pérou [1]. Elle avait servi à La Caille et Cassini de Thury dans la première vérification de la base de Villejuif, et l'accord des résultats qu'elle avait donnés en 1749 avec ceux qui furent déduits de l'emploi des règles étalonnées sur la toise du Nord en 1756 fut, je crois, la seule preuve de cette identité. La description de la toise des Cassini ne se trouve ni dans le *Traité de la grandeur et de la figure de la Terre* de Jacques Cassini, ni dans la *Méridienne vérifiée* de Cassini de Thury, ni dans le Mémoire de La Condamine sur les toises. Qu'est-elle devenue? Je l'ignore : toujours est-il qu'elle ne figure pas dans l'inventaire des instruments de l'Observatoire dressé en 1793 par Charles, Lenoir et Fortin, et rapporté par Cassini IV dans les *Mémoires pour servir à l'histoire des sciences et à celle de l'Observatoire de Paris* (1810).

La toise de La Caille avait été vérifiée sur l'étalon du sieur Langlois, qui avait servi à fixer la longueur de celles du Pérou et du Nord [2]. La Caille la compara de nouveau à celles qui servirent à la base de Villejuif. En 1758, La Condamine déclare qu'elle ne s'est plus retrouvée [3]. Lalande dit au contraire [4] : « La Caille avait une toise de Langlois, dont il s'était servi au Cap : elle s'était perdue en 1756, lorsqu'il l'apporta dans les salles de l'Académie pour la comparer avec les autres toises; mais elle est parvenue entre les mains de M. Le Gentil. » Et plus loin (p. 11, § 2649) : « La toise de La Caille s'est trouvée trop longue de $\frac{1}{10}$ de ligne. » Le Gentil affirme au contraire que sa toise et celle de l'Académie ne diffèrent peut-être pas entre elles

---

(1) Cependant, on trouve dans La Lande : « M. Le Gentil me dit, en 1756, qu'il avait vu une toise de Cassini qui était un peu plus longue que l'étalon du Châtelet » (*Astronomie*, 3e édition, livre XV, p. 8).

(2) *Mémoires de l'Académie*, 1751, p. 433.

(3) *Mémoire sur les toises*, p. 496.

(4) *Astronomie*, livre XV, § 2645, p. 8.

de $\frac{1}{100}$ de ligne, et qu'elle est aussi bien conservée que celle du Pérou (*Voyages dans les mers des Indes*, t. II, p. 332). Nous ne savons rien de sa forme.

Enfin « la toise de M. de Mairan est, dit La Condamine [1], d'environ $\frac{1}{10}$ de ligne plus courte que la nôtre, par la confrontation immédiate qui en a été faite; elle a été jugée en 1756 de $\frac{1}{15}$ de ligne au moins plus courte que la toise du Nord, qui dans son état présent est plus courte de $\frac{1}{25}$ de ligne que celle de l'Équateur. » Elle est décrite comme il suit par de Mairan, dans ses *Expériences sur la longueur du pendule à secondes à Paris* [2].

« Mon premier soin a été d'avoir une règle de fer d'une toise de long, bien juste, divisée par pieds et pouces, et que j'ai vérifiée moi-même avec l'étalon qu'on en conserve au Châtelet; c'est une règle toute pareille à celle qui a été emportée au Pérou, et dont on a laissé le modèle à l'Académie, excepté qu'au lieu que dans celle-ci les extrémités ne sont coupées que sur la moitié de leur largeur, et que le reste surpasse la toise de part et d'autre d'environ un demi-pouce, pour les mieux conserver quand elles portent à terre, la mienne se termine carrément à la toise par chaque bout, et y est parfaitement équarrie. »

Plus tard, de Mairan fit marquer sur sa toise d'autres subdivisions : d'un côté, les deux pouces de part et d'autre de la division du milieu furent divisés par des transversales et des lignes parallèles aux côtés de la toise, de manière à donner les vingtièmes de ligne. De l'autre côté, les pouces correspondants furent subdivisés en dixièmes, douzièmes, etc. [3]. Ces divisions permettraient de reconnaître aisément la toise de Mairan.

La toise de M. de Mairan devint, après sa mort, en 1771,

---

(1) *Mémoire sur les toises*, p. 496. *Voir* aussi *Astronomie de La Lande*, livre XV, p. 8, § 2646, et p. 9, § 2648.

(2) *Mémoires de l'Académie des Sciences*, 1735; p. 157.

(3) Mémoire cité, p. 176.

la propriété de Jérôme de la Lande, qui la prêta aux Commissaires des poids et mesures en l'an VII ([1]). La Lande la laissa-t-il ensuite à l'Observatoire? Je n'ai retrouvé aucun document qui permette de suivre cette règle après 1804.

Le passage de Mairan que je viens de citer est pour nous d'une haute importance, parce qu'il fixe la longueur des talons de la toise du Pérou d'une manière plus exacte, comme nous le verrons, mais en tout cas autre que ne le fait La Condamine lui-même. Dans son Mémoire sur les toises, voulant montrer que la conservation de sa règle, dont il veut faire l'étalon définitif de la toise, est assurée par sa construction même, La Condamine fait remarquer que « la règle qui la forme a de longueur environ deux pouces de plus que les six pieds; elle n'est coupée à la mesure d'une toise que sur la moitié de sa largeur, et les deux talons excédants d'environ un pouce à chaque extrémité l'ont garantie de tout choc, etc. ([2]) ».

Ainsi, d'après La Condamine, les talons de la toise du Pérou auraient un pouce de long environ; d'après de Mairan, ils n'auraient qu'un demi-pouce à peu près. Nous allons tout à l'heure retrouver une contradiction non moins singulière dans les descriptions de nos deux toises par les Commissaires du mètre. Sans nous y arrêter maintenant davantage, je tirerai de ce rapprochement instructif la conclusion que les dimensions assignées à leurs instruments par les savants du XVIII[e] siècle et aussi par les auteurs des Mémoires insérés dans la *Base du système métrique*, ne doivent être acceptées comme rigoureuses qu'après mûr examen; et que toutes les fois qu'elles sont accompagnées des restrictifs *environ, à peu près*, on doit prendre ceux-ci dans le sens le plus large, puisqu'ils peuvent faire varier une dimension du simple au double.

([1]) *Base du système métrique*, t. III, p. 406.
([2]) *Mémoire sur les toises*, p. 490.

C'est à l'époque à laquelle nous sommes arrivés qu'une Déclaration du roi Louis XV, du 16 mai 1766, rendue par les soins de M. Trudaine de Montigny, substitua la toise du Pérou à l'ancienne toise du Châtelet comme étalon des mesures de longueur (¹).

(¹) L'ancienne toise des maçons de Paris était la toise de Charlemagne, ou d'un empereur Charles, à en juger par celle du cabinet de l'électeur Palatin (LALANDE, *Astronomie*, Liv. XV, § 2644, p. 7). L'étalon de cette toise se trouvait au vieux Châtelet, appliquée en dehors, dans la cour, contre un des piliers du bâtiment. On l'y voyait encore en 1714, mais tout faussé par le haut, par le défaut du pilier qui avait ployé en cet endroit [LAHIRE, *Comparaison du pied antique romain à celui du Châtelet de Paris* (*Mémoires de l'Acad. royale des Sciences*, 1714, p. 395)]. Aussi la toise de Paris avait-elle été réformée dès 1668, comme nous l'apprend l'abbé Picard dans son Mémoire *de Mensuris* : « Nota. Parisiis, anno 1668, facta est reformatio pedis latomorum, quorum sexpeda veram excedebat lineis 5. » (*Mém. de l'Acad. R. des Sc.*, t. VI, p. 536). On eut soin, à cette époque, de placer au pied de l'escalier du grand Châtelet de Paris, contre un mur, un *étalon*, ou espèce de compas d'épaisseur, c'est-à-dire une barre de fer terminée par deux éminences, deux redents ou talons, qui sont perpendiculaires à la barre, et entre lesquels une toise devait entrer exactement [*Astronomie de Lalande*, Liv. XV, § 2644, p. 7. — LA HIRE, *Mémoires de l'Acad. R. des Sc.*, 1714, p. 395. — LA CONDAMINE, *Remarques sur la toise étalon du Châtelet* (*ibid.*, 1772, p. 482)].

D'après une tradition rapportée par La Condamine, « on se servit, pour donner au nouvel étalon la véritable longueur qu'il devait avoir, de la mesure de la largeur de l'arcade ou porte extérieure du grand pavillon qui sert d'entrée au vieux Louvre, du côté de la rue Fromenteau. Cette ouverture, suivant le plan, devait avoir 12 pieds de largeur; on en prit la moitié pour fixer la longueur de la nouvelle toise, qui se trouva plus courte de cinq lignes que l'ancienne. » (LA CONDAMINE, *Remarques sur la toise*, p. 484). Lahire, mieux en état de savoir comment on avait opéré, assigne à la toise réformée une origine plus scientifique : « J'ai encore entre les mains, dit-il en 1716, un très ancien instrument de Mathématique, qui avait été fait par un de nos plus habiles ouvriers, où le pied est marqué, et qui a servi à faire le rétablissement de la toise du Châtelet, suivant ce que j'en ai appris de nos anciens mathématiciens. » (*Mém. de l'Acad. R. des Sc.*, 1714, p. 395).

Cet étalon du Châtelet servit à ajuster toutes les toises employées au XVIIᵉ et au XVIIIᵉ siècle dans les opérations géodésiques, la toise de Picard, celle des Cassini, les toises du Pérou et du Nord, celle de La Caille et aussi celle de Mairan. Mais, exposé aux injures de l'air, usé par les fréquentes présentations des toises usuelles, il n'exista pas longtemps dans son intégrité. « La toise du Châtelet n'existe plus aujourd'hui, disait La Condamine

« M. de Montaran, intendant du commerce, et M. Tillet, de l'Académie des Sciences, firent construire par Canivet quatre-vingts toises semblables, qui furent envoyées, de même que l'aune de Paris et le poids de marc ou la livre de Paris, aux procureurs généraux des Parlements, en sorte que, dans les principales villes du royaume, cette mesure existe dans toute son exactitude [1]. »

Il serait intéressant de retrouver aujourd'hui quelques-unes de ces toises.

La règle du Pérou fut, après cette fabrication, déposée dans le cabinet de l'Académie des Sciences, au Louvre, le 8 août 1770. C'est là qu'elle se trouvait, en avril 1776, comme nous l'apprend une Note insérée dans les Mémoires de l'Académie à la suite du travail de La Condamine sur les toises.

Quant à la toise du Nord, elle fut rendue à Le Monnier au mois de décembre 1756, avec son étalon réformé dans lequel elle entre très difficilement (Procès-verbaux de l'Académie, 26 mars 1757). Elle se trouvait encore chez ce savant en 1776 (Note de Lalande). Enfin j'ai trouvé dans les archives du Bureau des Longitudes un *inventaire des instruments d'Astronomie appartenant à la nation et cy-*

à l'Académie, le 29 juillet 1758. M. de Mairan, le 24 mai dernier, avertit l'Académie que la barre de fer scellée dans le mur, au pied de l'escalier du Châtelet, pour servir d'*étalon* à la toise, était altérée et faussée, et que sa longueur avait changé. Il ajouta que les magistrats à qui cette inspection est commise étaient convenus avec lui de s'en rapporter à l'Académie pour la restauration de cette mesure publique. » (LA CONDAMINE, *Remarques sur la toise du Châtelet*, imprimées en 1772 seulement.)

La Condamine proposait dès lors à l'Académie de reconnaître comme type de la toise la règle qu'il avait employée au Pérou et qui, de toutes les toises authentiques, présentait les meilleures garanties de conservation. L'opposition de Mairan fit retarder l'adoption de cette mesure jusqu'en 1766 (Note, de Lalande probablement, à la suite du Mémoire de La Condamine).

[1] *Astronomie de La Lande*, Livre XV, p. 10, § 2619, et Note à la suite du Mémoire de La Condamine sur les toises (de La Lande, probablement) *Mémoires de l'Académie*, 1772, 2e Partie, p. 499).

devant à l'Académie des Sciences, qui sont entre les mains du citoyen Lemonnier, dressé à Paris, le 15 germinal de l'an deux, par Charles et Lenoir; ce document constate l'existence chez cet astronome de la toise de fer appelée *toise du Nord* (n° 11 de l'inventaire).

C'est là que Lagrange vint la prendre le 23 prairial an VI (11 juin 1798) pour la remettre au citoyen Lenoir. (Note de la main de Lagrange à la suite de l'inventaire précédent. — Procès-verbal de la séance du Bureau des Longitudes du 24 prairial.)

La toise du Pérou se retrouve à la même époque dans le même atelier de Lenoir; le 9 thermidor an VI, « La Lande a vérifié avec Lenoir que la toise du Nord est plus petite que celle du Pérou, quoiqu'on l'ait trouvée plus grande dans la matrice ». (Procès-verbaux du Bureau des Longitudes.)

C'est dans les ateliers de Lenoir que furent faites les comparaisons des toises entre elles et avec les nouvelles règles de Borda, ainsi qu'avec les étalons du mètre provisoire et du mètre définitif, par Borda, Lavoisier et Brisson d'abord, puis par les membres de la deuxième Commission des Poids et Mesures. Nous reviendrons tout à l'heure sur ces comparaisons; j'emprunte seulement ici au *Rapport sur la comparaison des toises du Pérou, du Nord, de Mairan et des quatre règles qui ont servi à mesurer les bases de Melun et de Perpignan*, la description que donnent de nos deux toises les commissaires Mascheroni, Multedo, Coulomb et Méchain [1]. L'original de ce rapport se trouve dans les archives de l'Observatoire.

« La toise du Pérou et celle du Nord ou du cercle polaire sont pareilles entre elles. Ce sont des règles plates de fer poli, dont la largeur totale est de 17 à 18 lignes, et l'épaisseur de 4 lignes

[1] *Base du système métrique*, t. III, p. 404.

environ; leur longueur d'un côté est de 2 pouces à peu près de plus de 6 pieds; elles sont coupées à chaque bout sur une longueur de 8 à 9 lignes, et c'est la distance entre les vives arêtes de ces entailles qui a été prise pour la longueur de la toise : les deux talons, excédant d'environ un pouce à chaque extrémité, servent à garantir les arêtes des entailles de tout choc.

A la toise du Pérou, nous avons reconnu que les arêtes de ces entailles sont encore très vives et paraissent n'avoir souffert aucune altération. Quant à la toise du Nord, ... il est à propos de dire que nous avons remarqué qu'on a ajouté une petite pièce de rapport à l'une de ses extrémités, dans la longueur seulement des entailles, et sans doute pour donner la longueur juste de la toise entre les deux entailles. Il nous a été impossible de reconnaitre si cette pièce de rapport a été ajustée depuis le retour de Laponie. Ces deux toises ont été faites en 1735 par Langlois; celle du Pérou sous la direction de Godin, la seconde sous la direction de La Condamine.... »

Après la construction des étalons du nouveau système métrique, le 1er vendémiaire an XII (22 septembre 1803), un arrêté du premier Consul, pris sur le rapport du Ministre de l'intérieur Chaptal, à la demande du Bureau des Longitudes, ordonne que les étalons du mètre, du kilogramme et de toutes les règles qui ont servi aux diverses mesures de la Terre par les astronomes français, seront déposés à l'Observatoire national, sous la surveillance du Bureau des Longitudes.

En exécution de cet arrêté, le Bureau, dans sa séance du 23 brumaire an XII, « charge Delambre et Prony d'aller chez Lenoir recevoir les règles et de donner procès-verbal de la remise de ces instruments. » Le 30 brumaire, « les Commissaires nommés pour recevoir les règles et autres instruments qui ont servi à la mesure de la méridienne ainsi que l'étalon du mètre, déposent le procès-verbal du dépôt qui a été fait à l'Observatoire ». (Procès-verbaux du Bureau des Longitudes.)

Je transcris en entier ce procès-verbal, dont j'ai retrouvé l'original dans les archives du Bureau des Longitudes ([1]).

Nous soussignés, Commissaires nommés par le Bureau des Longitudes, certifions que le citoyen Lenoir a déposé à l'Observatoire national de Paris les instruments ci-après désignés,

Savoir,

Premièrement. La toise en fer dont Bouguer et La Condamine se sont servis pour la mesure des trois premiers degrés du méridien.

2° La toise en fer dont on s'est servi pour mesurer un arc du méridien au cercle polaire.

3° Une grande règle de cuivre d'environ quatre mètres et un cinquième de longueur, établie sur un madrier composé de deux pièces de champ entre lesquelles est une bande de tôle épaisse, laquelle règle a servi à la vérification des grandes règles de platine et à l'étalonnage du mètre.

4° Un curseur divisé en dix-millièmes de toises, qui glisse le long de la règle ci-dessus désignée.

5° La grande règle de cuivre et platine d'environ douze pieds trois pouces qui a servi à la mesure de la longueur du pendule faite en 1792 à l'Observatoire national de Paris, renfermée dans une boëte.

6° Les quatre règles de cuivre et platine numérotées 1, 2, 3 et 4, qui ont servi à la mesure des bazes de Melun et Perpignan, lesquelles sont renfermées dans deux boëtes.

7° Les deux niveaux de pente qui ont servi à mesurer l'inclinaison des règles lors de la mesure des bazes..

8° Sept trépieds en bois et dix en fer avec vis à caller pour suporter les règles quand on opère sur le terrain.

9° Le mètre en platine renfermé dans sa boëte conforme à

([1]) Ce document paraît être resté inconnu depuis de longues années. Il est pour nous de la plus haute importance, non seulement parce qu'il énumère les appareils que nous devons aujourd'hui retrouver à l'Observatoire, mais encore en ce qu'il fixe l'origine de ces pièces, du mètre par exemple, à une date antérieure à la sienne propre.

celui qui est déposé au Corps législatif et ajusté pour être égal à la dix-millionième partie du quart du méridien terrestre, à la température de la glace fondante.

10° Un mètre en fer renfermé dans une boëte ajusté pour être égal au précédent à la température de la glace fondante.

11° Un double mètre en fer renfermé dans sa boëte et ajusté pour être égal à la somme des deux précédents, à la température de la glace fondante.

Tous ces instruments, qui à l'exception des deux premiers ont été fabriqués par le Citoyen Lenoir, nous ont paru bien réparés et en bon état.

Fait à l'Observatoire national de Paris, le 26 brumaire an douze de la République française.

Signé : DELAMBRE, PRONY.

Nos deux toises figurent en tête de cet inventaire, mais il n'y est pas question de leurs étalons ou matrices.

On sait qu'en 1821 et 1823, il fut fait, par Fortin, deux copies de la toise du Pérou, l'une pour Schumacher, la seconde pour l'observatoire de Kœnigsberg : c'est la toise de Bessel. La comparaison en fut faite par Arago pour la première, par Arago et Zahrtmann pour la seconde. Une troisième copie enfin fut exécutée par Gambey en 1831, et comparée par Arago, Mathieu et Nyegaard; elle est, comme la première, à Altona. Je n'ai pu retrouver les procès-verbaux de ces comparaisons ni dans les archives de l'Institut, ni dans celles du Bureau des Longitudes, ni dans celles de l'Observatoire. Ils sont donnés, en quelques lignes seulement, par Bessel dans l'Ouvrage intitulé : *Darstellung der Untersuchungen und Maasregeln*, etc. Berlin, 1839 [1].

[1] Une copie de la toise du Pérou fut aussi envoyée en Suède en l'an X, avec un double mètre en fer, pour servir aux opérations de Svanberg, Ofverbom, Holmquist et Palander en Laponie. L'accusé de réception de Melanderhjelm se trouve dans les procès-verbaux de l'Institut, 26 nivôse



Nous arrivons à l'année 1854, au commencement de laquelle Le Verrier fut nommé directeur de l'Observatoire. A cette occasion, une Commission composée de MM. Daussy, membre du Bureau des Longitudes, Yvon Villarceau, astronome de l'Observatoire, et Mesnard, chef de division au Ministère de l'Instruction publique, fut chargée de faire l'inventaire du matériel de l'Observatoire. Il n'existait à cette époque aucun catalogue des instruments astronomiques ni des livres de la Bibliothèque, ainsi qu'il résulte d'une déclaration faite par M. Mathieu à la Commission [1]. C'est à cette circonstance regrettable qu'il faut attribuer le défaut, trop fréquent dans le nouveau catalogue, d'indications suffisantes sur l'origine et l'usage des instruments trouvés à l'Observatoire, et même l'absence complète, dans l'inventaire, de plusieurs appareils qui ont été reconnus depuis. De là aussi l'interruption fâcheuse des traditions que nous essayons aujourd'hui de renouer.

Je transcris ici la partie du travail de la Commission relative aux appareils qui nous occupent.

Annexe n° 6 (salle de la Méridienne) :

306. Quatre règles ayant servi à la mesure des bases, dans trois boîtes.

307. Deux niveaux à équerre ayant servi à la mesure des bases.

---

an X. *Voir* aussi Svanberg, *Exposition des opérations faites en Laponie pour la détermination d'un arc du méridien, en* 1801, 1802 *et* 1803. Stockholm, 1805.

(1) Cependant, on lit dans les Procès-verbaux du Bureau des Longitudes, séance du 7 septembre 1834 : « Le Bureau, sur la proposition de M. Poisson, arrête qu'il sera fait un inventaire détaillé de tous les instruments que l'Observatoire possède. A cet effet, on fera rentrer sans retard les instruments qui ont été prêtés à divers observateurs. Les Commissaires pour ledit inventaire sont MM. Le Français de la Lande, Mathieu et Savary ». Mais rien n'indique que cet arrêté ait été suivi d'exécution.

Annexe n° 7. — Inventaire des instruments et objets renfermés dans les salles désignées au procès-verbal du samedi 18 février 1854.

(Dans la salle dite Chambre noire, attenant à la salle de la Méridienne.)

405. Un mètre conforme à la loi du 18 germinal an III, présenté le 4 messidor an VII, par Lenoir, contenu dans une boîte en acajou; la clef de la serrure manque; ce mètre est en acier.

406. Un mètre en cuivre à traits, divisé en millimètres et non chiffré, contenu dans une boîte en noyer, sans nom d'auteur.

407. Une règle en cuivre, ayant seulement deux traits vers les extrémités, à distance probablement égale à un mètre, contenue dans une boîte en acajou à deux serrures.

408. Une règle en platine, à traits vers les extrémités, sans désignation aucune, contenue dans une boîte en acajou, dont la clef manque.

409. Mètre conforme à la loi du 18 germinal an III, présenté le 4 messidor an VII, par Lenoir, dans une boîte en acajou. Il est en platine.

410. Kilogramme conforme à la loi du 18 germinal an III, présenté le 4 messidor an VII, par Fortin, dans une boîte en peau de chagrin. Ce kilogramme porte une petite rayure vers la moitié de sa hauteur.

411. Un cylindre en métal doré, d'une base et hauteur de 53mm à 54mm, contenu dans une boîte en acajou et sans aucune indication.

412. Un kilogramme en platine marqué 880000; il porte plusieurs rayures dont une double et très forte à la base, dans une boîte en peau de chagrin.

413. Un petit comparateur de 25 centimètres environ de longueur.

414. Une boule de pendule, en platine, ayant reçu un choc, quelques taches, contenue dans une boîte en maroquin rouge.

415. Une boule (en acier?) d'environ 4 centimètres de diamètre, présentant des excoriations, renfermée dans une boîte brune.

416. Une boule argentée ou en argent de 3 centimètres environ de diamètre, déposée dans une petite boîte en bois.

. . . .

422. Deux règles en acier ou en fer, ayant probablement la longueur d'une toise, contenues dans une boîte en bois blanc, couvertes de rouille, sans désignation.

423. Une règle en fer ou acier, complètement rouillée, de la longueur de 1^{m} environ, contenue dans une boîte en bois blanc, sans désignation. (La boîte est brisée.)

424. Toise de l'Académie, qui a servi à mesurer la grandeur du degré sous l'équateur, en fer, maculée de rouille ailleurs qu'aux extrémités, contenue dans une boîte en bois de chêne.

425. Toise du Nord, contenue dans une boîte en bois; elle est maculée de rouille sur ses diverses faces, et notamment à l'une de ses extrémités.

426. Une boîte de bois en chêne, contenant une règle en fer ou acier, marquée au crayon *double mètre*.

Réunion du samedi 18 *février* 1854.

..... La Commission, en présence de M. le Directeur de l'Observatoire, de M. Faye, astronome à l'Observatoire, et de M. Lerebours, artiste adjoint près le Bureau des Longitudes, a procédé au transport dans la salle dite Chambre noire, attenant à la salle Méridienne :

1° Des instruments et objets renfermés dans la bibliothèque, et en particulier dans l'armoire de cette bibliothèque, dite armoire des mètres, lesquels objets ont été déposés dans la salle dite Chambre noire, savoir : les objets indiqués dans l'inventaire annexe n° 7, sous les n°s de 405 à 421 inclusivement dans l'armoire vitrée de gauche, et les objets indiqués dans l'inventaire, sous les n°s de 422 à 426 inclusivement, dans diverses parties de la salle.

. . . .

Le même jour, 18 février 1854, M. le Directeur de l'Observatoire a reçu de la Commission et pris en charge, sous les réserves expressément indiquées ci-après, tous les instruments, objets, meubles et registres compris dans la salle

de la Méridienne et dans la salle dite Chambre noire attenant à la Méridienne, lesquels objets avaient été inventoriés, ainsi que le constatent les procès-verbaux des 13, 14, 16 et 18 février, dans les réunions desdits jours, et figurent dans l'inventaire sous les nos de 153 à 435 inclusivement et sans interruption. Les clefs de la salle de la Méridienne et de la Chambre y attenant ont été remises par la Commission à M. le Directeur, après qu'il a déclaré prendre en charge les instruments et objets que ces pièces contenaient, sous le bénéfice toutefois, ainsi qu'il a été dit plus haut, des déclarations suivantes de la Commission :

« La Commission a déclaré et déclare qu'en faisant l'inventaire des objets de toute nature compris dans les salles de la Méridienne et de la Chambre noire, elle a reconnu : 1° qu'une partie notable de ces objets sont très anciens et hors de service; 2° que parmi les objets d'une date plus moderne, la plupart auraient besoin de réparation, si on voulait s'en servir actuellement. »

Fait à l'Observatoire, le samedi 18 février 1854.

Signé : YVON VILLARCEAU, P. DAUSSY, MESNARD.

Toutes les précautions furent prises, on le voit, par la Commission et par le Directeur de l'Observatoire, pour assurer la conservation des étalons de mesure. L'inventaire de la Bibliothèque nécessitait la présence d'un employé attaché aux travaux de la Bibliothèque impériale : les étalons furent enlevés de cette salle et enfermés dans la Chambre noire, où ils restèrent pendant les travaux d'appropriation que M. Le Verrier faisait exécuter dans la galerie de la Méridienne. Aucun travail ne fut entrepris dans la Chambre noire, que j'ai trouvée en 1862 dans le même état où l'avait laissée Arago.

Mais on sait quels furent, après l'entrée de Le Verrier à l'Observatoire, les rapports du nouveau Directeur avec plusieurs des Membres du Bureau des Longitudes, et combien vives furent les querelles et les plaintes réciproques. Malgré les précautions prises pour la conservation des

étalons, des bruits fâcheux circulèrent qui accusaient Le Verrier d'avoir mal gardé la toise du Pérou; et c'est probablement à ces bruits, dont l'écho se fit entendre en dehors de l'Observatoire, qu'il faut attribuer l'origine des doutes élevés à l'étranger sur l'existence actuelle de la toise du Pérou.

Il faut avouer ici que Le Verrier, en dépit des sages précautions de la Commission d'inventaire qui le défendaient contre toute imputation malveillante, commit l'imprudence de compromettre sa cause par une opération que le souvenir de Camus et des querelles académiques de 1756 aurait dû lui interdire. On avait constaté sur les deux toises du Pérou et du Nord quelques taches de rouille. Le Verrier fit nettoyer les toises vers le mois d'août 1854, et, pour les préserver à l'avenir, les fit enduire d'une couche de vernis à froid. De plus, il fit remplacer les anciennes boîtes par des boîtes neuves, en chêne, doublées de drap. Cette opération, exécutée avec tous les soins nécessaires dans les ateliers de Secretan, ne pouvait altérer la longueur des toises : nous verrons même qu'elle en a respecté des caractères très délicats; mais on ne peut s'empêcher de regretter qne l'opération n'ait pas été bornée à un graissage des règles et à la construction de nouvelles boîtes pour renfermer les anciennes. Elle nous met aujourd'hui dans la nécessité de démontrer l'authenticité et la conservation des deux toises; cette démonstration fait l'objet de la suite de mon travail.

CHAPITRE SECOND.

ÉTAT ACTUEL ET AUTHENTICITÉ DES TOISES DE L'OBSERVATOIRE.

J'indiquerai, comme première pièce, le procès-verbal de reconnaissance des toises du Pérou et du Nord, dressé en 1870, par la Commission d'inventaire du matériel de

l'Observatoire, lors de l'arrivée de Delaunay à la direction de cet établissement.

Séance du mercredi 23 mars 1870.

. . . .

2° *Examen de la toise du Pérou et de la toise du Nord.* — Les scellés qui, à la demande de M. Delaunay dès son entrée à l'Observatoire, avaient été mis sur l'armoire des règles par MM. Breguet et de Maisonneuve, ont été constatés intacts. Les règles sont dans des boîtes qui paraissent neuves, et elles ont été nettoyées à une époque récente. On a constaté aux deux extrémités des taches de rouille, qui ont été enlevées par le nettoyage.

La surface de la toise du Pérou, vue suivant la longueur, présente une série d'ondulations sensibles seulement sous une incidence très oblique de la lumière. Les divisions et les lignes longitudinales, tracées sur les bords de ces règles et sur la surface, paraissent intactes.

Signé : Mathieu, Laugier, Breguet, Delaunay, Y. Villarceau, Wolf.

L'existence matérielle des deux règles n'est pas mise en doute par les Commissaires, dont plusieurs connaissaient bien les accusations dirigées contre Le Verrier. Mais, sous la préoccupation de ces bruits, ils recherchent sur la toise du Pérou les traces des avaries qu'elle a pu subir; une flexion de la barre de fer, employée, avait-on dit, comme levier pour soulever des fardeaux, eût laissé, après le redressement, des traces visibles sous l'incidence rasante, même dans la texture du grain du métal. Les Commissaires ne trouvent rien que les défauts de la construction primitive, assez grossière auprès de ce que peuvent aujourd'hui les procédés mécaniques d'exécution. Ces défauts, en effet, se retrouvent les mêmes dans la toise du Nord, qui n'a jamais été incriminée, qui porte son nom gravé sur le métal, et qui nous reste comme un témoin

irrécusable de ce que devait être la toise du Pérou. Le procès-verbal constate aux deux extrémités des taches de rouille qui ont été enlevées par le nettoyage, sans dire sur laquelle des deux toises a été faite cette constatation. Mais le nettoyage a eu lieu en août 1854; en février de la même année, la Commission d'inventaire avait constaté que la toise du Pérou était maculée de rouille *ailleurs qu'aux extrémités;* que la toise du Nord présentait de semblables taches, notamment à l'une de ses extrémités. Le nettoyage n'a donc pu enlever sur la première des taches qui n'y existaient pas. Et, en effet, un examen attentif des bouts des deux toises montre aujourd'hui que celle du Nord présente seule les traces dont parle le procès-verbal de 1870. Nous pouvons donc déjà présumer que les accusations élevées en 1854 contre l'incurie avec laquelle on aurait laissé fausser la toise du Pérou ne reposent sur aucun fondement sérieux, et que l'opération subie par les règles a consisté en un simple nettoyage des surfaces. L'examen comparé des deux toises va compléter cette démonstration.

La règle désignée aujourd'hui à l'Observatoire par le nom de *toise de l'Académie* ou *du Pérou* est formée d'une bande plate en fer forgé et poli de $40^{mm},1$ de largeur sur $7^{mm},7$ d'épaisseur ($17^{l},8$ et $3^{l},4$). Aux extrémités, cette règle est entaillée sur une profondeur de $19^{mm},3$ ($8^{l},5$), de manière à laisser sur une moitié de la largeur deux talons dont la saillie est de $13^{mm},3$ ($5^{l},9$). Les arêtes extrêmes de ces talons sont chanfrénées; celles des entailles sont vives, ainsi que celles de la règle dans sa longueur. On trouve seulement sur le dos de légères échancrures, qui paraissent dues à des pailles du métal; une de ces pailles occupe toute l'épaisseur du dos de la règle, à 5 pouces de l'extrémité et sur une longueur de 1 pouce. Aucune des échancrures n'a été produite par

un choc ou par un instrument taillant. L'autre bord de la règle est parfaitement net.

La longueur de la toise est la distance comprise entre les arêtes des entailles. Elle est marquée sur l'un des plats de la règle par deux lignes très nettes, qui prolongent les arêtes et se terminent à deux gros points creux de forme très irrégulière. Le diamètre de ces points est à peu près de $0^{mm},4$. On reconnaît ici le caractère donné par les Commissaires de l'ancienne Académie des Sciences, « la toise, marquée par deux points assez gros... ».

Sur la même face qui porte ces points, la toise est divisée de trois en trois pouces le long de ses deux arêtes longitudinales; les deux derniers intervalles sont, à l'un des bouts et des deux côtés, divisés en pouces, et le dernier de ces pouces subdivisé en lignes. Les traits de division se terminent par des points. De plus, cette même face porte trois lignes longitudinales, dont l'une passe par les deux gros points et une autre termine la graduation en lignes. A l'une des extrémités seulement, celle qui n'est pas subdivisée en lignes, il y a en outre trois autres lignes longitudinales, qui disparaissent à moins de 1 pouce de l'extrémité.

La toise du Nord est pareille, mais non identique, à celle du Pérou. Sa largeur est $37^{mm},7$ ($16^{l},7$), son épaisseur $10^{mm},3$ ($4^{l},6$); la profondeur des entailles $21^{mm},2$ ($9^{l},4$) et la longueur des talons $13^{mm},8$ ($6^{l},1$). Elle n'est pas divisée; elle porte sur une des faces, au milieu de la longueur, l'inscription gravée : *toise du Nord*. A l'une des extrémités, se trouve la pièce de rapport dont il est parlé dans le procès-verbal de comparaison des Commissaires de l'an VII.

J'ai examiné avec soin et fait examiner par un ouvrier habile l'état des diverses surfaces des règles. Les plats ont été nettoyés et polis, puis recouverts de vernis à froid; il en est de même des champs. Mais les faces ter-

minales, qui déterminent la longueur de la toise, n'ont certainement pas été touchées et n'ont pas reçu de vernis. Celles de la toise du Pérou présentent la teinte du fer poli ancien, sans trace d'aucune tache de rouille. Une des extrémités de la toise du Nord est en bon état; sur l'autre, on retrouve les maculatures de rouille signalées par la Commission de 1854. Ces taches ne semblent pas avoir été nettoyées.

La comparaison des toises dans leur état actuel avec les descriptions, très incomplètes il est vrai, qui en ont été données au siècle dernier, fait ressortir des ressemblances et aussi des différences dont il importe de discuter la valeur.

L'authenticité de la toise du Nord ne peut être et n'a jamais été mise en doute; elle porte son nom gravé (¹), et l'existence de la pièce ajoutée à l'un des bouts est une preuve indiscutable d'identité. Or les Commissaires de l'an VII, décrivant à la fois les deux toises, leur donnent une largeur de 17^l à 18^l et une épaisseur de 4^l environ. Aujourd'hui la toise du Nord a $16^l,7$ de largeur et $4^l,6$ d'épaisseur. L'épaisseur n'a certainement pas augmenté; nous devons donc conclure de là que les dimensions données dans cette description commune aux deux règles ne sont pas absolues, mais représentent plutôt une moyenne grossièrement prise entre les dimensions homologues des deux toises.

Sur la toise du Pérou, nous retrouvons les deux gros points, qui en marquaient la longueur en 1756; les divisions qui existent sur les bords et les lignes longitudinales tracées sur la surface sont aujourd'hui très nettes et paraissent intactes (Commission de 1870). Il est donc certain que l'une des faces au moins de la règle n'a pas été altérée

(¹) Je n'ai pu trouver aucun document relatif à la date à laquelle a été gravée cette inscription.

dans le nettoyage qu'elle a subi en 1854. L'autre face a-t-elle été plus profondément entamée, les bords de la règle ont-ils été travaillés de manière à changer l'épaisseur et la largeur de la barre de fer?

La Condamine, en 1748, donnait à la règle une épaisseur de 4^{l},5 et une largeur de 17^{l}; j'ai fait remaquer qu'à ce moment il n'avait pas sous les yeux la toise qui reposait, à son insu, dans le Cabinet des machines de l'Académie, au Jardin des plantes. Les Commissaires de l'an VII, décrivant à la fois les deux toises, leur donnent une épaisseur de 4^{l} environ avec une largeur totale de 17^{l} à 18^{l}. La toise du Pérou n'a aujourd'hui que 3^{l},4 d'épaisseur, mais 17^{l}.8 de largeur: elle est moins épaisse, mais plus large que ne le dit La Condamine; ses dimensions diffèrent de celles qu'indiquent les Commissaires du mètre, exactement des mêmes quantités dont en diffèrent, en sens contraire, celles de la toise du Pérou. Rien n'autorise donc à penser que la règle du Pérou ait été profondément altérée sur ses bords ni sur la surface non graduée.

Il peut paraître singulier qu'aucune des descriptions, très incomplètes, il est vrai, qui ont été données de cette toise ne parle de la graduation que porte l'une de ses faces. Mais on lit dans une lettre de Bouguer à M. de Réaumur sur la longueur du Pendule au petit-Goave (*Mém. de l'Acad. des Sciences,* 1735, p. 522) le passage suivant (p. 536) :

« Il restait encore à prendre la mesure de la partie de la règle au delà des 12 pieds jusqu'à la glace, elle a été prise entre les pointes trempées et très fines d'un compas à verge, et l'ayant porté sur la toise de fer *graduée...* » Cette toise, comme le dit expressément Bouguer, était celle que les savants de l'expédition du Pérou avaient emportée de Paris.

Quant au mode de graduation de notre règle, il est conforme à celui des toises qui se fabriquaient au siècle der-

nier. Dans l'Introduction de son *Astronomie* (2e édition, 1781), à la suite de la Préface, Lalande donne le *prix des instruments d'Astronomie*, en 1771, et dans le Catalogue de ces instruments, on lit à la page lj :

« Un modèle de la toise de l'Académie des Sciences de Paris, en fer, divisé en pouces et le premier pouce en lignes, limé, dressé et vérifié sur la toise de l'Académie, avec son étalon d'acier aussi limé et dressé, le tout dans une boîte doublée, en état d'être transportée dans les voyages, pour servir aux mesures astronomiques et géographiques, chez Canivet ([1])... 225 livres. »

Nous avons vu que la toise de Mairan, toute pareille à celle de l'Académie, était aussi graduée. L'examen des traits de la toise du Pérou prouve, d'ailleurs, avec évidence l'ancienneté de la division; ces traits sont grossiers et inégaux, ils n'aboutissent pas tous exactement au centre des points qui en marquent l'extrémité. A mon sens, ces traits ont été faits à la main et non à la machine à diviser; les points marquent la division primitive faite au compas, d'après laquelle on a tracé ensuite les traits.

Reste la question de la longueur des talons. Cette longueur est actuellement de $13^{mm},3$ et $13^{mm},7$ ou $5^{l},9$ et $6^{l},1$. Quelle en était la longueur à l'origine? Nous avons vu la Condamine leur attribuer un pouce environ, mais dans un passage où il a intérêt à exagérer cette longueur, puisqu'il veut prouver que, grâce à la présence des talons, les extrémités de la toise du Pérou n'ont pas été altérées. De Mairan, au contraire, ne leur donne que 6 lignes environ.

Les Commissaires de l'an VII (Mascheroni, Multedo, Coulomb et Méchain) qui semblent avoir eu le Mémoire de La Condamine sous les yeux bien plutôt que les règles, pendant qu'ils rédigeaient leur Rapport, répètent les pro-

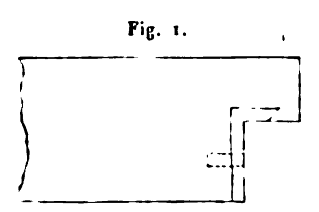
---

([1]) Canivet, neveu de Langlois, l'avait remplacé, en 1756, dans son titre d'ingénieur du Roi et de MM. de l'Académie royale des Sciences.

pres expressions de ce savant : « leur longueur d'un côté est de 2 pouces à peu près de plus que 6 pieds. » Mais le manuscrit de ce Rapport, qui est conservé dans les archives de l'Observatoire, porte un dessin des extrémités des toises que n'a pas reproduit l'impression ; or, dans ce dessin, le talon a une longueur moindre que la profondeur de l'entaille ou la demi-largeur de la toise, moindre par conséquent que 9^l. La même particularité se remarque dans le dessin imprimé qui accompagne le Rapport de Borda et Brisson *sur la vérification du mètre, qui doit servir d'étalon pour la fabrication des mesures provisoires* (1). Ainsi nous retrouvons entre les dessins et le texte la même contradiction que celle qui se présente entre les dires de La Condamine et de Mairan. Nous devons donc prendre à la lettre le correctif *environ* ajouté par tous les auteurs à la longueur qu'ils attribuent aux talons des deux toises. Et comme leur longueur actuelle s'accorde avec le texte de de Mairan et avec les dessins de Borda et des Commissaires de l'an VII, comme, d'autre part, on n'a jamais prétendu que la toise du Nord ait été altérée, nous conclurons que la longueur commune des talons des deux toises a toujours été ce qu'elle est aujourd'hui, 6^l environ.

La toise du Nord porte à l'une de ses extrémités une

Fig. 1.



petite pièce de rapport, dans la longueur seulement des entailles. Cette pièce a la forme indiquée ci-dessus ; son épaisseur est $3^{mm},4$. Elle est maintenue par une grosse

(1) *Base du système métrique*, t. III, p. 680.

goupille, dont on aperçoit la tête sur la face terminale de la toise. C'est là un caractère, je l'ai fait remarquer, d'indéniable authenticité. Mais à quelle époque a été ajustée cette pièce? Existait-elle dès l'origine, ou a-t-elle été adaptée depuis le retour de Laponie? Les Commissaires de l'an VII n'ont pu le reconnaître. Il me semble impossible qu'elle ait été ajustée entre 1737, époque du retour de Laponie, et 1756, date de sa comparaison à la toise du Pérou et des querelles suscitées à l'Académie par la constatation d'une différence de longueur entre les deux toises. Les adversaires de Camus n'auraient pas manqué de reconnaître et de signaler l'existence d'un pareil témoin d'une altération de la toise. Si donc nous trouvons qu'aujourd'hui la différence de longueur de la toise du Nord et de celle du Pérou est exactement la même qu'ont pu constater les Académiciens de 1756, il faudra bien en conclure que la pièce de rapport existait avant le voyage de Laponie, dès l'origine de la toise.

Or, si l'on place les deux toises l'une sur l'autre, procédé de comparaison qu'ont employé les Académiciens de 1756, on reconnaît immédiatement, à l'œil nu ou à la loupe, que la toise du Nord est plus courte que celle du Pérou de $0^{mm},1$ environ, soit à peu près $\frac{1}{20}$ de ligne.

De ce fait résulte une seconde conclusion bien autrement importante, c'est que la toise du Pérou n'a pas non plus changé de longueur, et que le nettoyage qu'elle a subi en 1854 a été tout à fait superficiel.

Je vais maintenant appuyer cette conclusion sur des comparaisons précises des deux toises, en les rapprochant de celles qui ont été faites à diverses époques.

Je résume d'abord les résultats de ces anciennes comparaisons.

Avril 1735. Les deux toises sont reconnues égales en séance de l'Académie.

Juillet 1756. La toise du Nord est tant soit peu plus courte aujourd'hui que la nôtre, à laquelle elle était égale (*La Condamine*). La différence est très peu considérable : nous l'avons évaluée à $\frac{1}{20}$ de ligne (*Les Commissaires de l'Académie.*)

1792. On trouve la toise du Nord plus longue de $\frac{1}{160}$ de ligne (*note manuscrite de Lalande*).

9 messidor an VI (1798). Lalande a vérifié avec Lenoir que la toise du Nord est plus courte que celle du Pérou, quoiqu'on l'ait trouvée plus grande dans la matrice. (*Procès-verbaux du Bureau des Longitudes.*)

1799. La toise du Pérou et celle du Nord sont parfaitement égales l'une à l'autre, à 4 lignes de l'entrée de leurs coupes ou entailles (*Commission du mètre*).

15 nivôse an X (1802). La toise du Nord et celle de Mairan sont un peu plus courtes que celle de Bouguer DE PRONY, *Base du système métrique*, t. III, p. 480.)

J'ai fait la comparaison des deux toises sur la grande règle de cuivre de Lenoir, qui a servi aux expériences de Borda et des Commissaires du mètre, et j'ai employé le comparateur à levier de Lenoir que de Prony y a fait adapter en 1804 [1]. Le butoir fixe et celui du comparateur sont formés de deux lames d'acier en forme de hache, terminées par une surface cylindrique de grand rayon. Le levier amplifie les mouvements du butoir dans le rapport de 1 à 30 à peu près; les divisions de l'arc gradué valent $\frac{1}{10}$ de millimètre, le vernier donne directement le $\frac{1}{10}$ et permet d'évaluer aisément le $\frac{1}{20}$ de cette quantité, soit le $\frac{1}{100}$ et le $\frac{1}{1000}$ de millimètre.

Le 2 avril 1881, la toise du Pérou étant placée entre les butoirs, sur des fils de cuivre qui lui donnaient une grande mobilité, j'ai obtenu les résultats suivants par la

---

[1] Je donnerai dans la deuxième Partie de mon travail l'histoire de cette règle et des transformations qu'elle a subies.

moyenne de dix lectures dans chaque position, le contact des butoirs étant assuré à nouveau après chaque lecture :

		Tempér.
	d	o
Butoirs le plus près possible du fond des entailles.	49,90	10,7
» à 1 ligne du fond des entailles........	50,01	10,7
» à 5mm du fond des entailles..	49,88	10,7
» à 10mm du fond des entailles.........	49,66	10,7
» à 15mm du fond des entailles.........	49,75	10,65
» aux bords des entailles..............	49,61	10,7

La toise du Nord est substituée à celle du Pérou :

	d	o
Butoirs au fond des entailles..........	45,11	10,65
» à 1 ligne du fond des entailles........	45,57	10,65
» à 5mm du fond des entailles.........	46,58	10,6
» à 10mm du fond des entailles...... ..	47,35	10,7
» à 15mm du fond des entailles.........	47,06	10,65
» aux bords des entailles..............	47,01	10,7

La toise du Pérou est substituée à celle du Nord :

	d	o
Butoirs à 1 ligne du fond des entailles........	50,00	10,55

L'indication du comparateur s'est retrouvée la même que dans la première expérience. La température des règles a certainement moins varié que celle des thermomètres très sensibles posés sur les toises. Les nombres obtenus sont donc directement comparables.

La valeur des divisions a été déterminée à l'aide de la vis de rappel qui entraîne le comparateur et de la graduation que porte le chariot. Elle est exactement de $\frac{1}{50}$ de millimètre.

On voit que les surfaces des extrémités de la toise du Pérou sont assez bien travaillées; la variation maxima de distance entre deux points correspondants des entailles ne s'élève qu'à 0mm,008. La toise du Nord est beaucoup plus

variable : la différence atteint $0^{mm},045$. De plus, la toise du Pérou est un peu plus courte aux bords que dans le fond des entailles; le contraire a lieu pour la toise du Nord. Ces différences, jointes à la diversité des procédés de comparaison, à la variété de forme des butoirs, expliquent les résultats très divergents des comparaisons faites aux différentes époques.

Les Académiciens en 1735, et les astronomes pendant l'expédition du Pérou, avaient pris les deux gros points marqués sur la toise comme limitant la longueur de cette toise (Lalande, *Astronomie*, livre XV, p. 10). C'est cette distance, prise avec un compas à verge, qui fut trouvée égale en 1735 à la longueur de la toise du Nord prise entre ses arêtes. Mais Lalande fait remarquer que, dans un tel procédé de comparaison, il a bien pu se glisser $\frac{1}{12}$ de ligne d'erreur. Les deux règles furent aussi ajustées l'une contre l'autre sur une table, et les deux faces de chaque extrémité, soit au tact, soit à la loupe, parurent d'une exacte continuité. Je trouve aujourd'hui entre les deux toises près des bords une différence de $2^{p},60$ ou 23 millièmes de ligne : soit au tact, soit à la loupe, une pareille différence est insensible, et les faces paraissent d'une exacte continuité.

Les Commissaires de 1756 disent expressément qu'ils ont regardé les arêtes des extrémités de la toise du Nord comme les vrais termes de sa longueur. Pour celle du Pérou, ils paraissent avoir pris encore les deux gros points. N'employant pas le compas à verge, ils ont dû superposer les deux toises; dans cette position, la différence de longueur apparait immédiatement au fond des entailles. Je la trouve de $4^{p},90$ ou $0^{mm},098$, exactement $\frac{1}{23}$ de ligne : ils accusent $\frac{1}{20}$ de ligne; la différence, d'après La Condamine, est comprise entre $\frac{1}{20}$ et $\frac{1}{30}$ de ligne, ailleurs il donne $\frac{1}{24}$. Le résultat est le même si les membres de l'Académie ont placé la toise du Nord sur celle du Pérou, de manière

à faire correspondre le fond des entailles de celle-là aux deux gros points qui marquent la longueur de la dernière; car ces deux points sont aux extrémités de deux lignes qui prolongent les arêtes des entailles.

La différence trouvée en 1756 entre les deux toises ne contredit donc nullement le résultat obtenu en 1735. Dès lors il n'existe aucune raison de croire que la toise du Nord ait été altérée dans cet intervalle.

Nous pouvons aujourd'hui retrouver à volonté soit l'égalité de 1735, soit la différence de 1756 : la conclusion serait donc que, dans les limites d'exactitude des comparaisons anciennes, nous possédons aujourd'hui les deux toises du Nord et du Pérou dans l'état même où elles sont sorties des mains de Langlois en 1735. L'examen des comparaisons ultérieures confirme cette conclusion.

Dans toutes ces comparaisons, on a pris désormais pour longueur des deux toises les distances comprises entre les arêtes des extrémités.

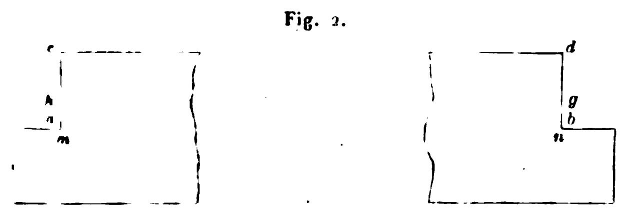
Lalande et Lenoir ont trouvé la toise du Nord plus courte que celle du Pérou, bien qu'elle ait semblé plus grande dans la matrice. Cette contradiction apparente me paraît tenir à ce que, dans la toise du Nord, la plus grande longueur correspond au bord extérieur des entailles, tandis que le contraire a lieu pour la toise de Pérou : de là une plus grande difficulté pour présenter la première à la matrice. Telle paraît être aussi l'opinion de Lalande lui-même : « Nous regardions alors, dit-il dans une Note manuscrite de l'exemplaire de son Astronomie qui appartient à la Bibliothèque de l'Observatoire, nous regardions alors cette épreuve de mettre une toise dans son étalon comme la plus exacte; mais elle supposait que les bouts des règles et les talons (de la matrice) étaient bien parallèles, bien égaux et bien à angle droit. En 1794, on a pris un autre parti; M. Lenoir a fait un comparateur avec un vernier qui donne des centièmes de ligne, et des

contacts qui peuvent toucher l'extrémité des toises dans le milieu de sa largeur et faire connaître la longueur plus exactement dans un point déterminé. La toise du Pérou est plus petite de *a* en *a* (au bord) que de *b* en *b* (au fond), où elle est plus grande que la toise du Nord ([1]). »

Borda ne parle pas de comparaison des deux toises. Dans son Rapport du 18 messidor an III, il dit, à la page 680 :

« Nous avons trouvé qu'en prenant la longueur de la toise du Pérou) entre les points *h* et *g*, placés au tiers des lignes *cm* et *dn*, la toise était plus courte d'une partie et demie qu'en la prenant entre les points *a* et *b* (situés à 1 ligne du fond des entailles. »

Fig. 2.



Borda assigne ainsi aux extrémités de la toise la même forme que Lalande a indiquée en dernier lieu et que je leur trouve aujourd'hui. Seulement, puisqu'une partie des verniers de la règle de Lenoir valait $\frac{1}{116}$ de ligne, $1^p,5$ valait $\frac{1}{77}$ ou $0^{mm},029$, quantité près de quatre fois plus grande que celle que j'ai trouvée, $0^{mm},008$. Mais pouvait-on compter sur l'exactitude absolue d'une différence si petite mesurée à l'aide d'un vernier, et ne faut-il pas aussi tenir compte de la différence des butoirs que j'ai employés

(1) Il est vrai que dans le texte imprimé de sa 2e et 3e édition, Lalande écrivait : « La coupe des entailles qui déterminent la longueur de la toise de l'équateur n'est pas exactement perpendiculaire à la longueur de la règle ; ces entailles rentrent un peu dans le fond où elles formeraient une toise plus courte ». C'est exactement le contraire de ce qu'il avance plus tard dans ses Notes manuscrites, mais il ne dit pas comment avait été obtenu ce premier résultat.

avec ceux de Borda? Les Commissaires de l'an VII ont trouvé, à l'aide des mêmes verniers et des mêmes butoirs, des résultats bien différents de ceux de Borda. Voici les conclusions de leur Rapport du 21 floréal (*Base du syst. mét.*, t. III, p. 413).

« La longueur de la toise du Pérou est la même, à quelque point qu'on la prenne de ses entailles; la toise du Nord dans l'état où elle est actuellement est exactement de même longueur que celle du Pérou, si ce n'est très près des angles intérieurs des entailles de la première partie, dont il n'est point du tout probable qu'on se soit servi. »

Et dans le corps du Rapport :

« A l'égard de la toise du Nord, on voit qu'on lui trouve aussi la même longueur, à 3 millionièmes près, depuis l'entrée de ses entailles jusqu'à 3 lignes des angles intérieurs, et que ce n'est que dans le reste qu'elle est plus courte de 0,165 partie, ou de 0,014256 de ligne, environ $\frac{1}{70}$, quantité déjà presque insensible ($0^{mm},032$) ».

J'ai trouvé, d'accord avec les Académiciens de 1756, $\frac{1}{23}$ de ligne, ou presque exactement $\frac{1}{10}$ de millimètre, pour la différence de longueur des deux toises au fond de leurs entailles. Mais si je ne considère que la toise du Nord, la différence de la moyenne des trois mesures prises le plus près du fond des entailles et de la moyenne des trois autres faites au voisinage du bord est $1^{p},39$, soit $0^{mm},028$, presque exactement la valeur donnée par les Commissaires de l'an VII.

Il est à remarquer que, dans les premières comparaisons, les Commissaires placèrent les deux règles *de champ* entre le butoir fixe dont la hauteur est de 4 lignes environ et le butoir du curseur dont ni la forme ni la hauteur ne sont indiquées et qui n'existe plus. C'est dans cette position qu'ils trouvèrent les deux toises égales. Avec les butoirs du comparateur de Prony, dont la hauteur est $16^{mm},4$ ou $7^{l},3$, j'ai

trouvé entre les règles placées de champ une différence de $0^{p}.73$ ou $0^{mm},015$, quantité bien plus petite que celle que j'avais trouvée précédemment, ce qui semblerait indiquer que les extrémités de la toise du Pérou ne sont pas planes, mais légèrement concaves, si toutefois l'on admet la possibilité d'établir le contact des butoirs dans toute leur hauteur et de la même manière pour les deux toises.

Cette divergence des résultats des expériences de l'an VII avec toutes les précédentes paraît avoir aussi préoccupé Lalande, et nous trouvons la trace de cette perplexité dans les Notes manuscrites ajoutées par lui à la troisième édition de son *Astronomie*. J'ai déjà signalé une contradiction entre deux assertions de cet auteur relativement à la forme des extrémités de la toise du Pérou. Voici d'autres divergences dans les Notes manuscrites ajoutées par lui à la troisième édition de son *Astronomie* :

« Sur la matrice ou le comparateur on a trouvé en 1798 la toise du Nord plus grande (que celle du Pérou), du moins dans le milieu de sa largeur, mais seulement de $\frac{1}{100}$ de ligne. »

« En 1792, on trouva la toise du Nord plus longue de $\frac{1}{160}$ de ligne en les mettant l'une et l'autre sur le comparateur. En 1798, on a trouvé la toise du Nord plus longue de $\frac{1}{98}$ de ligne que celle du Pérou, quoique dans un étalon elle paraisse plus petite. Cela vient de ce que la matrice du comparateur donne la longueur à 4 lignes de l'épaulement et que l'étalon prend le fond de la toise. Il y a $\frac{1}{21}$ de ligne entre la longueur de la toise au bord ou dans le fond. Enfin, en 1799, on a décidé qu'elles étaient parfaitement égales à 4 lignes de l'entrée de leurs coupes. »

Cette dernière phrase est d'une autre encre que ce qui précède.

A travers les obscurités que présentent ces Notes de Lalande, semble percer l'opinion qu'il attribue la divergence des résultats obtenus à ce fait que la toise du Nord serait plus courte de $\frac{1}{21}$ de ligne au fond des entailles

qu'au bord. Il déduit probablement cette différence de la comparaison des deux toises faites en 1756, et de la *décision* des Commissaires de l'an VII que les deux toises sont égales à 4 lignes de l'entrée des entailles.

Il est vrai que les mêmes Commissaires n'admettent qu'une différence de $\frac{1}{70}$ de ligne entre la plus grande et la plus petite longueur de la toise du Nord. Mais si l'on ajoute que, d'après Borda, la toise du Pérou est plus grande de $\frac{1}{77}$ de ligne au fond des entailles qu'aux bords, il en résulterait une différence de $\frac{1}{37}$ de ligne, dont la toise du Nord serait plus courte que celle du Pérou au fond de leurs entailles, les deux toises étant supposées égales aux bords.

On voit donc que, de l'ensemble des comparaisons anciennes, il résulte que les entailles des deux règles avaient bien la même forme que je leur trouve aujourd'hui : ces entailles s'écartent un peu l'une de l'autre vers le fond dans la toise du Pérou; elles se rapprochent l'une de l'autre dans celle du Nord. Mais la différence des deux règles prises près des bords, $0^{mm},052$ ou $0^{l},023$ d'après mes comparaisons, paraît avoir échappé aux moyens de mesure autrefois employés : résultat qui n'a pas lieu de surprendre, si l'on tient compte des divergences des nombres trouvés par Borda d'une part, et par les Commissaires des Poids et Mesures de l'autre, dans les comparaisons des mêmes règles, faites sur le même comparateur à verniers. On comprend aussi que les différences de longueur d'une même règle à divers points de ses faces terminales, ou tout au moins le sens dans lequel marchent ces différences, soient bien plus faciles à apprécier sur le comparateur de Borda, que la différence des longueurs des deux toises.

En résumé, je crois pouvoir tirer de mon travail les conclusions suivantes :

1° L'histoire des deux toises du Pérou et du Nord peut être suivie, sans interruption, depuis leur origine jusqu'à l'époque actuelle. Les deux règles que l'Observatoire possède sous ces noms sont bien réellement les toises de Godin et de La Condamine.

2° Les deux toises, comparées par les procédés qu'ont employés les Académiciens en 1735 et 1756, présentent aujourd'hui, suivant le mode de comparaison, l'égalité affirmée en 1735 ou la différence constatée en 1756.

3° La forme générale des faces terminales des deux toises est la même que celle qui résulte de l'ensemble des comparaisons anciennes. La petite différence de longueur des deux toises aux bords des entailles, appréciable sur un comparateur à levier, a dû échapper aux procédés anciens de comparaisons.

4° Il suit de là que le nettoyage subi par les deux toises en 1854 n'a pas altéré d'une manière appréciable la forme ni la distance de leurs faces terminales; que, par conséquent, les bruits répandus à cette époque sur l'altération de la toise du Pérou ne reposent sur aucun fondement sérieux.

5° Il résulte encore de cet examen qu'il n'est nullement prouvé que la toise du Nord ait jamais été égale à celle du Pérou à moins de $\frac{1}{25}$ de ligne, ni, par conséquent, qu'elle ait été altérée à son retour de Laponie. Ma conviction est que nous possédons les deux toises dans l'état même, quant aux surfaces terminales, où elles sont sorties des mains de Langlois en 1735.

DEUXIÈME PARTIE.

LES ÉTALONS MÉTRIQUES DE L'OBSERVATOIRE ET LES APPAREILS QUI ONT SERVI A LES CONSTRUIRE.

J'ai rapporté dans la première Partie de ce travail le procès-verbal du dépôt, fait à l'Observatoire, des étalons du mètre et de toutes les règles qui ont servi aux diverses mesures de la Terre par les astronomes français, en exécution du décret du premier Consul en date du 1[er] vendémiaire an XII. Les diverses pièces qui y sont mentionnées sont :

1° La toise de l'Académie ou du Pérou;

2° La toise du Nord ;

3° et 4° Une grande règle de cuivre d'environ 4^{m},2 de longueur; qui a servi à la vérification des règles de platine et à l'étalonnage du mètre, avec son curseur divisé en dix-millièmes de toise;

5° La grande règle de cuivre et de platine qui a servi à la mesure de la longueur du pendule par Borda et Cassini;

6°, 7° et 8° Les quatre règles de cuivre et platine qui ont servi à la mesure des bases, avec leurs deux niveaux de pente et leurs trépieds en fer et en bois ;

9° Le mètre en platine conforme à celui des Archives;

10° Le mètre en fer;

11° Le double mètre en fer.

Nous n'avons pour reconstituer l'histoire de ces divers appareils et étalons que les documents contenus dans la *Base du système métrique*, tomes I et III, et dans les procès-verbaux des séances de l'Institut et du Bureau des Longitudes. Les manuscrits relatifs à l'établissement du système métrique, qui devaient être déposés à l'Observatoire, sont fort incomplets, à l'exception de ceux qui se rapportent aux mesures géodésiques de Delambre et Méchain.

Je diviserai l'histoire des règles en trois Chapitres, relatifs au comparateur de Borda et Lenoir, aux quatre règles de Borda et à la règle du pendule, et enfin aux étalons du mètre.

CHAPITRE PREMIER.

LE COMPARATEUR DE BORDA ET LENOIR.

« Lenoir avait construit, dès 1792, un grand comparateur qui fait partie de la collection de l'Institut. Il est composé d'une forte règle de cuivre de 13 pieds de longueur, et d'un curseur sur lequel sont tracées des divisions de dix-millièmes de toise, qui répondent à des douzièmes de ligne, à très peu près; des verniers, tracés d'espace en espace sur la grande règle, divisent chaque dix-millième de toise en dix parties, ce qui donne les cent-millièmes de toise, équivalentes à la division de la ligne en 116 parties environ. C'est sur ce comparateur que Borda et Lavoisier ont fait toutes les expériences relatives aux règles de platine et de cuivre qui ont servi à la dernière détermination de la longueur du pendule et à la mesure des bases d'après lesquelles on a calculé les triangles de la méridienne.... » [De Prony, *Résultats des expériences.... (Base du système métrique,* t. III, p. 471).]

C'est sur ce même comparateur que Borda et Brisson étalonnèrent, en 1794, le mètre provisoire en cuivre [*Rapport sur la vérification du mètre qui doit servir d'étalon pour la fabrication du mètre provisoire* (*Base du système métrique,* t. III, p. 673)].

Les Commissaires de l'an VII en firent également usage pour la comparaison des toises du Pérou, du Nord, de Mairan, et des quatre règles qui ont servi à mesurer les bases de Melun et de Perpignan (*Base du système métrique,*

t. III, p. 402). Il leur servit ensuite, après une première transformation, à l'étalonnage du mètre définitif.

Ce comparateur est donc la pièce la plus intéressante de tous les appareils qui ont servi à l'établissement du système métrique. Aussi fut-il transporté à l'Observatoire et confié à la garde du Bureau des Longitudes, comme le prouve le procès-verbal de dépôt. Et cependant, on le cherche en vain dans le Catalogue dressé en février 1854 par la Commission d'inventaire du matériel de l'Observatoire. Il existait néanmoins, mais méconnu et tellement transformé qu'en 1870, lorsque la Commission internationale du mètre vint visiter les étalons de l'Observatoire, ses membres passèrent auprès de l'instrument sans lui accorder aucune attention. On le prenait à cette époque pour le comparateur désigné par Delambre sous le nom de *comparateur de l'Observatoire* (*Base du système métrique*, t. III, p. 691) (¹).

L'examen attentif de la grande règle de cuivre que possède l'Observatoire m'a démontré qu'elle est bien le comparateur construit par Lenoir dès 1792 pour Borda et Lavoisier; et il est possible de suivre dans la *Base du système métrique* et dans les procès-verbaux du Bureau des Longitudes, l'histoire des transformations qui l'ont amenée à son état actuel.

Cette règle de cuivre, de $4^m,40$ de long, $0^m,066$ de large et $0^m,010$ d'épaisseur, est établie par son milieu sur un madrier composé de deux pièces de champ entre lesquelles est une bande de tôle épaisse (Procès-verbal du dépôt à l'Observatoire.) A l'une de ses extrémités, elle porte le butoir cylindrique décrit par Borda. Sur sa face, j'ai re-

(¹) M. Tresca, rendant compte à la Section française de la Commission du Mètre d'une visite qu'il a faite à l'Observatoire, s'exprime en ces termes : « Le comparateur de Lenoir que possède l'Observatoire est celui qui a servi à la comparaison du mètre de l'Observatoire avec le mètre des Archives, en 1807. » (Procès-verbal de la séance du 28 décembre 1869.)

trouvé presque tous les verniers au dixième devant lesquels glissaient les divisions du curseur en dix-millièmes de toise. Ces verniers, à divisions très fines, sont accompagnés d'une étoile plus fortement gravée, qui permet de les retrouver aisément. Dans la portion de la règle opposée au butoir, ces divisions ont disparu par une cause que je vais dire, mais les étoiles sont restées, et en montrent l'existence aux points assignés par la description de Borda et des Commissaires de l'an VII.

Le curseur et son chariot n'existent plus.

Une première modification fut apportée à la règle par les Commissaires du mètre, en l'an VII. Ne pouvant amener en contact avec le butoir de Borda les différents points des extrémités des toises du Pérou et du Nord posées à plat, ils firent adapter sur la règle un second butoir de forme différente, qui s'y trouve encore, à $0^m,465$ du premier. [*Rapport sur la comparaison des toises du Pérou, du Nord,...* (*Base du système métrique*, t. III, p. 411).]

Le curseur et les verniers de Borda furent encore utilisés pour ces comparaisons ; mais pour l'étalonnage du mètre définitif, les Commissaires voulurent, à tort ou à raison, atteindre une précision supérieure à celle du $\frac{1}{116}$ de ligne, et Lenoir promit un comparateur qui donnerait les millièmes de ligne : il est tout semblable, dit Delambre, à celui qu'il exécuta depuis pour l'Observatoire impérial ; la seule différence est que le comparateur qui a servi pour le mètre définitif donnait les millioniemes de la toise, et que celui de l'Observatoire donne les cinq cents millièmes du mètre. [*Base du système métrique*, t. III, p. 691. *Voir* aussi De Prony, *Résultats des expériences....* (*Base du système métrique*, t. III, p. 474).] Ce comparateur de Lenoir n'existe plus (¹).

(¹) Il n'est pas mentionné dans le procès-verbal de dépôt des instruments à l'Observatoire.

Lorsque le Bureau des Longitudes eut été mis en possession des règles et des étalons, il voulut procéder à une série de comparaisons de leurs longueurs, et ce fut particulièrement de Prony qui s'occupa de ce travail. Lenoir avait perfectionné son comparateur, et en avait construit plusieurs exemplaires, dont le dernier et le plus parfait a été décrit par Prony dans un Mémoire intitulé : *Description et usage du comparateur de Lenoir* ([1]) (*Base du système métrique,* t. III, p. 447). Un de ces instruments, fixé sur un madrier en sapin de $2^m,50$ de longueur, qui avait été construit pour un savant étranger, ami de Prony, fut d'abord employé, au commencement de l'an X (derniers mois de 1801), à la comparaison du mètre au yard anglais et aux toises du Pérou, du Nord et de Mairan.

L'instrument ayant été probablement repris par son propriétaire, le Bureau des Longitudes désira en posséder un semblable. Nous lisons en effet dans les procès-verbaux des séances que, le 3 messidor an XII (22 juin 1804), « M. de Prony communique une lettre de Lenoir. Cet ingénieur est chargé d'établir un instrument *pirométrique* ([2]), lequel sera adapté à la règle de cuivre qui a servi pour la comparaison des règles de platine. Avec tout le désir qu'il a de satisfaire le Bureau des Longitudes, il ne saurait

---

([1]) Delambre, dans un Nota (*ibidem,* p. 446), dit en parlant de ce Mémoire : « La première (pièce) est la description du comparateur de Lenoir qui a servi à la construction et à la vérification des cinq règles de platine destinées à la mesure des bases et à celle du pendule, à comparer les toises du Pérou, du Sud et de Mairan, et enfin à la détermination du mètre définitif et de deux étalons déposés l'un aux Archives nationales et l'autre à l'Observatoire national. » Cette note pourrait induire en erreur sur les comparateurs réellement employés à ces diverses opérations, si de Prony n'écrivait en tête de son Mémoire : « Je parlerai, dans un Mémoire qui fera suite à cet écrit, des expériences et des travaux qui ont suggéré à Lenoir l'idée de son comparateur; il me suffira de dire que celui dont je donne ici la description est le dernier et le plus parfait de ceux qu'il a exécutés. »

([2]) Ce mot, dans le procès-verbal, est surchargé; peut-être faut-il lire *micrométrique*.

cependant comment pouvoir y parvenir, si l'on ne se déterminait à l'autoriser à envoyer chercher cette règle à l'Observatoire. Le Bureau autorise la sortie de la règle. »

Le 5 octobre 1804, « M. de Prony annonce, de la part de M. Lenoir, que le comparateur qu'il fait pour le Bureau est à peu près achevé, et qu'il désire conférer avec quelques membres du Bureau avant de le terminer. MM. de Prony et Burckhardt sont nommés Commissaires. »

Enfin, le 16 novembre de la même année, « M. de Prony annonce que le comparateur construit par Lenoir est fini et que l'on peut faire la vérification des mesures. »

Le nouveau comparateur adapté par Lenoir à la règle de cuivre existe encore. Il est identique à celui qu'a décrit de Prony dans le Mémoire cité plus haut, et dont le dessin occupe la *Planche XI* du tome III de la *Base du système métrique*. Il n'en diffère que par quelques détails insignifiants, comme le remplacement par un ressort à boudin de la lame de ressort qui ramène le curseur. Un changement plus important est la substitution d'une graduation en doubles millimètres à la division en lignes que porte dans le dessin la règle latérale, et de même la graduation de l'arc donne le $\frac{1}{500}$ de millimètre au lieu du $\frac{1}{500}$ de ligne. Cette modification, aussi bien que le désir d'avoir un instrument plus parfait, fut certainement le motif qui porta le Bureau des Longitudes à remplacer par un nouveau comparateur celui de la Commission de l'an VII. Et très probablement c'est là aussi la cause de la disparition de ce dernier, dont plusieurs pièces auront servi à la construction du nouveau. On peut voir dans cette adaptation de pièces anciennes à un nouvel appareil une explication de la date que porte le curseur de notre comparateur : *inventé et exécuté par Lenoir, en* 1794. » Ou bien on pourra encore l'expliquer en admettant que Lenoir aura voulu conserver, sur le dernier et le plus parfait de ses comparateurs, la date de son invention.

En même temps qu'elle reçut ce comparateur, la règle de cuivre fut munie d'un nouveau butoir mobile et de pièces destinées à assurer le parallélisme des bords de la règle avec les arêtes des mesures à comparer.

Enfin, à une époque ultérieure que je ne puis préciser, cette règle éprouva une nouvelle modification qui acheva d'en dénaturer l'aspect. A l'extrémité opposée au butoir de Borda, on fixa, très grossièrement, une pièce de rapport plus étroite et plus mince, sur laquelle s'adapte par une vis de pression latérale un comparateur de Fortin.

Ce comparateur n'est pas signé, mais il est identique de forme à un autre instrument de Fortin que possède l'Observatoire, et à un comparateur qui n'a jamais quitté les ateliers de cet artiste et que son petit-fils vient de donner à l'Observatoire : il ne peut donc y avoir de doute sur son origine. Quant à l'usage qui en a été fait, nous pouvons le préciser d'après deux particularités qu'il présente. D'abord la semelle de ce comparateur est en fer, celle des deux autres est en laiton. En second lieu, la graduation de l'arc, qui avec son vernier donne les $\frac{1}{500}$ de millimètre, est chiffrée de telle façon que les lectures vont en décroissant quand la longueur à mesurer augmente. Or ces deux caractères se rapportent au comparateur de Fortin, employé par Biot dans toutes les mesures du pendule en France, en Ecosse et en Italie, et dans les comparaisons de ses règles avec le mètre des Archives et celui de l'Observatoire. Biot l'avait fait construire en fer, parce qu'il employait des règles de ce métal pour la mesure du pendule; et il nous apprend dans une Note lue au Bureau des Longitudes, le 10 mai 1826, aussi bien qu'en plusieurs endroits de ses manuscrits, que l'échelle présentait la singularité que je viens de dire. Il me paraît donc très probable que nous avons ici le comparateur de Biot ([1]).

([1]) L'Observatoire possède un autre comparateur de Fortin d'une con-

C'est probablement dans l'adaptation de la pièce de support de ce nouveau comparateur qu'ont disparu de la surface de la règle, dans sa partie la plus éloignée du butoir, les très fines divisions des verniers de Borda.

Ainsi surchargée de deux comparateurs sortis de mains différentes, privée de son curseur primitif, la règle de cuivre de Lenoir a complètement changé d'aspect; et il n'est pas étonnant qu'on l'ait tout à fait méconnue dans ces derniers temps. En retrouvant sur sa surface les divisions du comparateur de Borda, j'ai eu le bonheur de restituer l'authenticité d'une des pièces les plus importantes de toutes celles qui ont servi à l'établissement du système métrique.

CHAPITRE DEUXIÈME.

LES RÈGLES DE BORDA.

L'origine et l'histoire des règles bimétalliques de Borda est trop connue pour qu'il soit utile de nous y arrêter. Elle est donnée avec tous les détails nécessaires dans les trois Volumes de la *Base du système métrique*. On doit seulement, avec le général Morin, regretter que, dans toute cette publication, soit à peine prononcé une fois, et encore par un étranger, le nom de Lavoisier, qui cependant a pris la part la plus active à l'établissement du système métrique, et en particulier à la construction et à la vérifi-

struction plus soignée, qui est fixé sur un banc de fer d'environ 1^m de long avec deux bancs latéraux un peu plus bas pour poser les règles à comparer. On le considère généralement comme le comparateur de Biot. Cette désignation est évidemment inexacte pour le comparateur lui-même : la semelle est en laiton, et la graduation croît en même temps que la longueur mesurée. Pour le banc en fer il peut recevoir, il est vrai, le comparateur que je crois être celui de Biot : mais s'il est celui qui a servi aux expériences du pendule, ce banc a été diminué de largeur sur une partie de sa longueur pour recevoir le nouveau comparateur. Le butoir fixe n'a pas non plus la forme que lui assigne Biot dans sa description.

cation des règles dites de Borda [1]. La plupart des expériences faites sur la dilatation de ces règles l'ont été dans les jardins de l'hôtel de Lavoisier, situé boulevard de la Nouvelle-Madeleine. Les comparaisons des règles entre elles et avec les toises furent probablement exécutées dans les ateliers de Lenoir, établis dans la partie aujourd'hui démolie de la rue Cassette.

Après les mesures des bases de Melun et de Perpignan et la vérification de l'état des règles géodésiques (*Base du système métrique,* t. III, p. 441), celles-ci restèrent probablement chez Lenoir, d'où elles furent apportées à l'Observatoire dès le 30 messidor an XI (19 juillet 1803), par conséquent avant même l'arrêté du 1er vendémiaire an XII (Procès-verbaux du Bureau des longitudes.)

Elles n'y restèrent pas longtemps. Le 18 ventôse de l'an XII, le colonel Henry, chargé de la triangulation de la Suisse et de l'Alsace, demanda au Bureau l'autorisation d'employer ces règles à la mesure d'une base. Le Bureau prit dès ce moment la résolution de conserver la règle n° 1 ou le module, dont la longueur avait été prise par Borda comme terme de comparaison pour les trois autres, et de ne laisser sortir de l'Observatoire que ces trois dernières. Avant leur départ, ces règles furent comparées au module ou règle n° 1, le 6 germinal an XII, par MM. Delambre, Bouvard, Henry et Lenoir. A leur retour, après avoir servi à mesurer la base d'Ensisheim, elles furent comparées de nouveau, le 23 pluviôse an XIII, par de Prony, Burckhardt, Bouvard, Henry, Caroché et Etienne Lenoir. Les procès-verbaux de ces comparaisons existent dans les archives du Bureau des Longitudes.

Le 18 mai 1823, le Ministre autorise de nouveau le

---

[1] Si Delambre ne prononce pas le nom de Lavoisier, de Prony le rappelle au contraire à plusieurs reprises. Laplace le cite également dans son discours au Conseil des Cinq Cents.

Bureau à confier temporairement trois des règles de platine au colonel Bonne, qui devait mesurer une base aux environs de Brest. C'est à ce moment que se place un accident dont les procès-verbaux des séances du Bureau des Longitudes nous donnent le récit.

Le 18 juin, « M. Arago rend compte au Bureau du malheureux accident qui est arrivé dimanche dernier, au moment où l'on replaçait les règles de platine sur leurs supports en bois. Le Bureau décide que le procès-verbal de cet accident sera transcrit sur ses registres et inséré dans la *Connaissance des temps*. »

Dans la séance suivante, le 25 juin 1823, « Arago annonce que la règle n° 1 a été soigneusement comparée aux règles n°s 3 et 4, qui étaient déjà emballées quand arriva l'accident dont il a été rendu compte précédemment. Cette règle n'a éprouvé aucun changement. La règle n° 2, celle qui était tombée sur les chevalets, présentait après l'événement une flexion très sensible : on l'a redressée avec précaution. MM. Mathieu et Arago ont reconnu, après l'opération, que cette règle ne s'est raccourcie que d'environ $0^{mm},015$. »

L'inscription du procès-verbal dans la *Connaissance des temps* ne fut pas faite. Ce changement de longueur de la règle n° 2 a-t-il été communiqué aux officiers qui, depuis 1823, ont fait usage de ces appareils? Il semblerait qu'ils n'en eurent pas connaissance. Car dans la *Description géométrique de la France*, Puissant, résumant les opérations géodésiques sur lesquelles s'appuie cette description, emploie pour le calcul des bases les longueurs des règles telles qu'elles ont été données par Borda lui-même, sans rien remarquer sur le changement arrivé en 1823. « Jusqu'à présent, dit-il (1832), les longueurs des côtés de tous les triangles ont été déterminées comme si ces règles n'avaient éprouvé aucune altération depuis la mesure de la base d'Ensisheim. » (*Description géométrique de la France*, t. Ier, p. 45.)

Les règles furent employées ensuite à la mesure de la base de Plouescat, par le colonel Bonne, en 1823. Revenues le 18 février 1824, elles sont comparées au module par Arago et Mathieu.

Elles sont demandées de nouveau, le 25 mai 1825, pour la base d'Aix ou de la Crau, par Delcros; le 24 mai 1826, par le colonel Brousseaud, pour la base de Bordeaux; et le 4 avril 1827, par le colonel Coraboeuf pour la base de Gourbera, près de Dax.

Dès 1825, dans la séance du 19 octobre, Biot avait appelé l'attention du Bureau « sur les incertitudes qui affectent les expériences par lesquelles Borda a déterminé le zéro de son thermomètre métallique, incertitudes qui ont été constatées par les Commissaires des Poids et Mesures, comme on peut le voir dans le troisième volume de la *Méridienne*. Les expériences faites à ce sujet par les Commissaires pour déterminer le vrai zéro des thermomètres métalliques des règles de platine et du pendule ne s'accordent pas entre elles lorsqu'on les compare à deux expériences faites par Borda avec tous les soins qui pouvaient en assurer l'exactitude; et comme les discordances entre les observateurs, d'ailleurs très habiles, jettent nécessairement du doute sur les vraies valeurs des règles qui ont servi soit à la mesure du pendule, soit à la mesure des bases, soit enfin à la confection des étalons métriques, M. Biot propose au Bureau de charger des Commissaires de les répéter de nouveau, de manière à fixer définitivement ces divers résultats. » (Procès-verbaux du Bureau des Longitudes.)

Ce ne fut que le 28 novembre 1827, après la mesure de la base de Gourbera, qu'il put être donné suite à cette demande de M. Biot; le Bureau le chargea de faire la vérification de la dilatation des règles. Mais cette opération fut-elle exécutée? Je n'ai rien trouvé dans les manuscrits de Biot. A la publication de la *Description géométrique de la France,* Puissant ne connaissait pas les résultats des

diverses comparaisons faites par le Bureau des Longitudes. Ils ne sont pas donnés non plus dans les procès-verbaux des séances [1].

Il ne reste plus à signaler que deux circonstances où furent employées les règles de Borda.

« Le 9 mars 1853, le Bureau autorise le Directeur du Dépôt de la Guerre à faire comparer à l'Observatoire un appareil Porro avec les règles de Borda nos 2, 3 et 4. Le 31 août, M. Laugier donne des renseignements sur les comparaisons des règles de Borda qu'il fait avec M. Rossard, chef d'escadron. (Procès-verbaux des séances.) »

En 1856, MM. Ibañez et Saavedra obtinrent du Directeur de l'Observatoire l'autorisation de comparer à la règle n° 1 de Borda la règle espagnole que J. Brünner venait de construire. Cette comparaison eut lieu dans les ateliers de ce constructeur, en présence de M. Laussedat et de M. Yvon Villarceau. Tous les détails en sont rapportés dans l'Ouvrage intitulé : *Expériences faites avec l'appareil à mesurer les bases appartenant à la Commission de la carte d'Espagne,* traduit de l'espagnol par M. Laussedat. Paris, 1860, grand in-8°.

A cette occasion, on fit photographier des images agrandies des bouts de la règle n° 1. Depuis lors, elle n'est plus sortie de l'Observatoire, où elle est conservée dans sa boîte fermée à clef et scellée.

Le procès-verbal du dépôt du 18 brumaire an XII signale, en même temps que les règles, les deux grands niveaux de pente qui servaient à mesurer l'inclinaison des règles, et les trépieds, dix en fer et sept en bois, sur les-

---

(1) La question de la dilatation des règles de Borda a été reprise et complètement élucidée par M. Laugier et par M. Fizeau dans deux Notes communiquées le 15 février 1870 à la Section française de la Commission internationale du mètre.

quels on les posait pour la mesure des bases. Nous retrouvons les niveaux et les trépieds en fer dans l'inventaire de 1854, sous les nos 307 et 208. Depuis cette époque et avant 1862, les niveaux ont disparu; il ne reste que les dix trépieds en fer avec leurs vis calantes, renfermées dans une boîte très solide.

Pour la mesure de la règle du pendule, Borda et Cassini employèrent une cinquième règle bimétallique, dont ils donnent la description et le mode d'emploi dans leur Mémoire. [*Expériences pour connaître la longueur du pendule qui bat les secondes à Paris* (*Base du système métrique,* t. III, p. 345 et suiv.).] Cette règle fut déposée avec les autres à l'Observatoire (n° 5 du procès-verbal de dépôt.)

Le 1er août 1806,

« Le Bureau des Longitudes adopte la proposition de couper en deux la règle de platine qui a servi aux expériences du pendule, afin de pouvoir la transporter plus facilement à Ivice pour répéter l'expérience. » (Procès-verbaux des séances.)

Par qui fut faite cette singulière proposition? Fut-elle mise à exécution? Les procès-verbaux restent muets sur ces deux points. On lit seulement, le 22 août 1806 :

« MM. Biot et Arago rendent compte des expériences qu'ils ont faites pour déterminer la longueur de la règle de platine avec laquelle ils se proposent de mesurer la longueur du pendule, et de celles par lesquelles ils ont déterminé le point de départ du thermomètre métallique de cette règle et la valeur de ses divisions. »

Il semble donc prouvé qu'avec les morceaux de la règle de Borda Biot et Arago firent construire une règle de platine moitié moins longue ou d'une toise environ, munie de son thermomètre métallique, et qu'ils l'ont essayée dans leurs premières expériences sur le pendule. Cependant, ni

dans les Mémoires relatifs à ces expériences, ni dans les Manuscrits de Biot, on ne trouve rien qui indique à aucune époque l'emploi d'une règle de platine. Biot expose seulement en quelques lignes les raisons qui l'empêchèrent d'emporter dans ses expéditions la grande règle de Borda, mais sans parler de la destruction décidée de cette règle. Toujours est-il que, depuis cette époque, on ne trouve aucune trace de la règle du pendule de Borda et Cassini, dont les débris même ont disparu.

Nous ne possédons aujourd'hui, des diverses pièces du pendule de Borda, que la boule de platine. Cette boule, qui était restée entre les mains de Méchain, fut apportée par son fils au Bureau des Longitudes, le 16 août 1805. L'appareil de Biot, au contraire, est aujourd'hui presque entièrement restitué, grâce à la libéralité de M. l'inspecteur général Lefort, qui a offert à l'Observatoire, avec les manuscrits de son beau-père, toutes les pièces et appareils qui étaient restés en sa possession. J'ai dit que le comparateur employé par Biot est très probablement adapté aujourd'hui à l'extrémité de la grande règle de cuivre de Lenoir.

CHAPITRE TROISIÈME.

LES ÉTALONS DU MÈTRE.

Le mètre définitif n'a pu être construit qu'après l'achèvement des opérations géodésiques de Delambre et Méchain. Mais, en 1795, « l'Assemblée conventionnelle, voulant dès à présent faire jouir la nation des avantages du nouveau système des Poids et Mesures, a pensé qu'en attendant la fin des opérations il convenait de faire un étalon provisoire qui serait déterminé d'après l'ancienne mesure de la méridienne de France, faite par l'Académie des Sciences, étalon dont la précision sera suffisante pour tous les besoins

du commerce, et auquel d'ailleurs il est probable qu'on ne sera obligé de faire que de très légères corrections, lorsque l'étalon définitif aura été déterminé » [Borda et Brisson, Rapport *sur la vérification du mètre qui doit servir d'étalon pour la fabrication des mesures provisoires* (*Base du système métrique*, t. III, p. 674).]

Cet étalon provisoire fut construit en cuivre, sa longueur à 10° du thermomètre centigrade devait être 3 pieds 11 lignes $\frac{44}{100}$ de la toise de fer de l'Académie, supposée à 13° du thermomètre de Réaumur. Le Rapport de Borda et Brisson, contresigné par Lagrange, Laplace, Prony et Berthollet, contient la description de toutes les précautions prises pour atteindre ce but. Le mètre provisoire fut présenté au Comité d'Instruction publique le 18 messidor an III. Il est aujourd'hui au Conservatoire des Arts et Métiers [1].

Après l'achèvement des opérations géodésiques, la Commission des Poids et Mesures fit construire par Lenoir un certain nombre de mètres en fer et en platine, qui furent comparés entre eux et aux quatre règles de Borda à l'aide du comparateur à levier fixé par Lenoir à l'extrémité de la grande règle de cuivre.

Dans le Rapport fait à l'Institut national le 29 prairial an VII par Van Swinden sur les bases du nouveau système métrique, comme dans le discours prononcé à la barre des deux conseils du Corps législatif, au nom de l'Institut

(1) La collection d'instruments de l'École des Ponts et Chaussées possède un autre exemplaire du mètre provisoire, également en laiton, et marqué n° 2. Il fut construit, en effet, quatre mètres semblables, qui, placés bout à bout, furent comparés sur la grande règle de cuivre aux deux toises de Lenoir, puis comparés entre eux. Or, à la fin du Rapport, on lit que, parmi ces mètres, il s'en est trouvé un qui était plus grand que le mètre M, de la même quantité à très peu près dont celui-ci était trop petit, savoir le mètre n° 2. On a donc pris ce mètre n° 2 pour l'étalon provisoire (p. 684). Le mètre n° 2 de l'École des Ponts et Chaussées serait-il le véritable mètre provisoire de Borda et Brisson? C'est une question qui n'offre aujourd'hui qu'un intérêt purement historique.

national, le 6 messidor an VII, par un auteur inconnu (1), il n'est question que d'un seul mètre en platine et d'un certain nombre de mètres en fer. Delambre, dans son article intitulé *Mètre définitif*, nous apprend qu'il fut fait deux mètres en platine et douze en fer (*Base du système métrique*, t. III, p. 692). Puis il ajoute (page 693) :

« Nous avons parlé de deux mètres en platine : l'un fut déposé aux Archives de l'Empire le 4 messidor an VII (22 juin 1799), avec le premier étalon du kilogramme en platine; le second mètre, avec le second kilogramme, après des comparaisons scrupuleuses, ont été déposés à l'Observatoire impérial. Le procès-verbal de ces comparaisons a été publié dans la *Connaissance des temps* de 1808. »

Ce témoignage de Delambre paraît démonstratif : le mètre de l'Observatoire est bien l'un des deux mètres en platine construits par Lenoir. Et, en effet, sur la boîte de notre mètre en platine, comme sur celle de notre mètre en fer, se trouve gravée l'inscription suivante : *Mètre conforme à la loi du* 18 *germinal an III, présenté le* 4 *messidor an VII, fait par Lenoir.*

Mais la *Connaissance des temps* de 1808 fait précéder les procès-verbaux des comparaisons du mètre et du kilogramme de l'Observatoire avec ceux des Archives, exécutées en 1805 et 1806, d'un préambule qui semble assigner à notre mètre une tout autre origine. Ce préambule est reproduit dans le Tome III de la *Base du système métrique*, p. 694.

Il y est dit qu'un arrêté du Gouvernement ayant ordonné le dépôt à l'Observatoire des règles de platine et de tous les instruments qui ont servi à la détermination des deux unités fondamentales du système métrique, « il était convenable que l'on joignît à ce dépôt celui d'un mètre et d'un kilogramme de platine, pour servir à la véri-

(1) Probablement Laplace.

fication des mesures que les savants auraient occasion d'employer dans leurs opérations les plus délicates, sans être obligés d'avoir si souvent recours aux Archives de l'Empire. MM. Lenoir et Fortin, qui avaient fabriqué les premiers étalons, avaient conservé toutes les pièces ainsi que tous les instruments dont ils s'étaient servis pour assurer l'exactitude des étalons primitifs. Ils furent chargés de faire, par les mêmes moyens, de nouveaux étalons qui eussent la même authenticité et que l'on pût consulter journellement. »

Les comparaisons eurent lieu pour le kilogramme, le 8 janvier 1805, et pour le mètre, le 26 juin 1806.

Il paraît donc maintenant établi que le mètre en platine de l'Observatoire, aussi bien que le kilogramme, ne datent que de 1805, contrairement à ce qu'affirmait tout à l'heure Delambre et aux inscriptions gravées sur les boîtes des mètres.

Le général Morin, dans la Notice historique sur le Système métrique qu'il a publiée dans les *Annales du Conservatoire des Arts et Métiers,* adopte cette opinion :

« A la demande du Bureau des Longitudes, un troisième mètre et un troisième kilogramme, également en platine, furent faits plus tard par les mêmes artistes, Lenoir et Fortin. Mais ils n'avaient été terminés et ne furent comparés à ceux des Archives que le 18 nivôse an XIII (8 janvier 1805) par une Commission composée de Lefèvre-Gineau, Delambre, Prony et Burckhardt. Ils sont donc postérieurs de sept ans environ aux étalons déposés au Ministère de l'Intérieur et plus tard au Conservatoire, les seuls qui soient réellement contemporains de ceux des Archives. »

Pour le général Morin, le deuxième mètre en platine dont parle Delambre serait donc celui du Conservatoire des Arts et Métiers.

M. Dumas, dans son Rapport à l'Académie des Sciences sur les prototypes du système métrique (*Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences,* 1869, t. LXIX, p. 514),

émet une troisième opinion : les étalons de l'Observatoire et ceux du Conservatoire ont été fabriqués postérieurement à ceux des Archives, en vertu de décrets spéciaux :

« La précision des observations et leur caractère international ont été souvent confirmés depuis cette époque : en premier lieu, par des arrêtés du Gouvernement français, qui ordonnent la construction de nouveaux étalons du mètre et du kilogramme, destinés à l'Observatoire et au Conservatoire des Arts et Métiers. »

La Section française de la Commission internationale du mètre, bien qu'elle fût composée des savants les plus compétents en la matière, ne paraît pas avoir été mieux renseignée sur l'histoire véritable de nos étalons de mesure. On lit dans le procès-verbal de sa séance du 23 novembre 1869 : « Le mètre en platine de l'Observatoire est aussi identique à celui des Archives, mais il n'a été fabriqué qu'en l'an XIII, ainsi qu'il résulte du procès-verbal de comparaison consigné dans le grand ouvrage sur les bases du système métrique. » C'est, on le voit, l'opinion du général Morin. Cependant M. Fizeau semble n'accepter cette origine qu'avec doute. A deux reprises, il demande si le mètre de l'Observatoire ne serait pas celui qui est désigné dans divers documents sous le nom de *Mètre de l'Institut* (séances du 23 novembre et du 28 décembre 1869). Le 11 avril 1870, on revient encore sur la question de l'origine des mètres : « Il faudrait avant tout savoir avec certitude quel est le mètre en platine qui est le plus contemporain de celui des Archives, et, pour cela, revoir avec la plus grande attention les textes originaux des pièces officielles. Une Sous-Commission, composée de MM. Laugier, Fizeau et Tresca, est chargée de cet examen. » Dans la séance suivante, M. Laugier fait connaître que, « sans se prononcer encore sur la question, il a trouvé la preuve que Zanetti a été chargé de faire les différents mètres et les différents kilogrammes mentionnés dans les travaux de

l'an VII, et que la Commission les a seulement ajustés. » Les événements de 1870, puis la mort de Laugier ont interrompu ces recherches, qui ne paraissent pas avoir été reprises.

On voit combien sont divergentes les opinions relatives à un fait qui ne remonte cependant qu'à quatre-vingts ans, et de quelles incertitudes est enveloppée l'origine de nos mètres étalons. Pour décider la question, je m'appuierai uniquement sur des dates et des documents originaux.

Les procès-verbaux des séances de la classe des Sciences physiques et mathématiques de l'Institut nous fournissent sur ce sujet des renseignements précieux, que j'ai lieu de croire complètement inédits.

Le 21 thermidor an VII, une Commission, qui avait été nommée pour décider de l'emploi du platine appartenant à l'Institut, nous apprend qu'*il a été employé* 490 hectogrammes de mine de platine à la confection des étalons des Poids et Mesures.

Les détails de l'emploi de ce platine nous sont donnés ensuite par un Rapport de Brisson, Legendre et Guyton de Morveau, lu le 11 vendémiaire an X, *Sur le travail du platine pour les étalons des Poids et Mesures par le citoyen Jannetti.* J'extrais de ce Rapport, purement administratif, les passages qui nous intéressent :

« Ce fut au commencement de l'an IV que le citoyen Jannetti fut appelé de Marseille, où il avait établi un atelier de dépuration du métal des cloches, pour fabriquer des mètres et kilogrammes en platine.

Il lui fut remis par la Commission des Poids et Mesures $48^{kg},95$ (200 marcs) de platine brut ou mine de platine. Le prix de la façon fut réglé à 15^{fr} l'once (ce qui revient à $49^{fr},03$ l'hectogramme). Il fut convenu que les Commissaires feraient état d'un quart de déchet des matières sur les pièces fabriquées.

Le citoyen Jannetti commença à s'occuper de cette fabrication en brumaire de la même année... Il a livré successivement, savoir :

	marcs.	onces.	gros.
1° Un mètre et un kilogramme pesant ensemble.	17	3	0
2° Un mètre de...........................	11	3	4
3° Recharge du premier mètre..............	1	1	»
4° Un kilogramme..........................	4	5	4
5° Un autre kilogramme....................	4	6	4
6° Un mètre...............................	10	6	6
7° Un kilogramme pesant avec la recharge ...	5	5	»
8° Un mètre...............................	10	2	1
Total..............	66	1	3

Dont il lui a été rendu par le citoyen Fortin un kilogramme qui a été gâté du poids de 5 marcs 2 onces; mais, comme il est actuellement en fabrication, il n'y a pas lieu d'en faire la déduction.

Voici maintenant l'état des valeurs reçues en payement par Jannetti :

En promesses de mandats....... 47000^{fr}
En numéraire................. 10500^{fr}

Les Commissaires estiment que la valeur réelle des promesses de mandats ne s'élèvent pas à plus de $2422^{fr},10$.

Le citoyen Jannetti pose en fait qu'il a fabriqué trente kilogrammes pour obtenir les quatre qu'il a livrés, dont un lui a été rendu pour le retravailler.

Pour fin de payement des quatre mètres et des quatre kilogrammes étalons de platine, il fut alloué à Jannetti la somme de 3880^{fr}, savoir immédiatement celle de 2620^{fr}, et les 1260^{fr} restants après la remise qu'il aurait faite du quatrième kilogramme. »

Jannetti avait donc forgé quatre mètres et quatre kilogrammes. De ces derniers, trois étaient finis au commencement de l'an X (1801); le quatrième, manqué par Fortin, avait été retourné à Jannetti et se trouvait encore dans ses ateliers; c'est là un fait important qui éclaircira singulièrement l'histoire de nos étalons. Mais je laisse de côté en ce moment les kilogrammes pour ne m'occuper que des mètres.

Pourquoi avait-on fait forger quatre barres de platine? A quelle époque furent-elles étalonnées? Que sont-elles devenues? Voilà les questions dont nous avons maintenant à chercher la solution.

Pour se rendre compte de la nécessité de quatre barres de platine, il suffit de se rappeler que la commande en avait été faite du vivant de Borda, sans doute par Borda lui-même, et qu'*il se proposait de déterminer le mètre définitif par les moyens qui lui avaient si bien réussi pour le mètre provisoire* : c'est Delambre qui nous le dit à la première ligne de son article intitulé *Mètre définitif* (*Base du système métrique*, t. III, p. 291). De même qu'il avait, en 1795, comparé quatre mètres en cuivre à la somme de deux toises, de même Borda voulait comparer plus tard quatre mètres en platine à sa règle n° 1 ou module en platine, à la longueur de laquelle devait être rapporté le mètre : le plus exact de ces quatre mètres fût devenu le prototype. Très malheureusement, après la mort de Borda, les Commissaires de l'an VII crurent trop souvent devoir s'écarter de la méthode si logique créée par leur illustre prédécesseur; et, si l'on en croit le récit de Delambre, ce fut par l'intermédiaire des douze mètres en fer et des deux toises qu'ils étalonnèrent le prototype en platine, courant ainsi le risque d'introduire dans sa détermination les erreurs provenant d'une connaissance imparfaite des dilatations des deux métaux et du rapport de la toise au module. Dès lors il n'y eut plus nécessité pour eux d'étalonner à la fois quatre barres de platine; nous allons voir néanmoins que trois au moins d'entre elles furent ajustées en l'an VII.

L'une de ces barres devint le mètre des Archives. Une autre est aujourd'hui le mètre du Conservatoire des Arts et Métiers : sa filiation est nettement établie, comme l'a reconnu la Commission internationale du mètre. Je vais démontrer que le mètre de l'Observatoire est la troisième

des barres de Jannetti. Quant à la quatrième, elle paraissait perdue : le jour où j'eus l'honneur de communiquer à l'Académie le résultat de mes recherches, M. Tresca fit connaître qu'il venait de retrouver, dans les collections de l'École des Ponts et Chaussées, un mètre en platine à bouts, venant de Prony, qui semble, d'après tous ses caractères, être un de ceux de la Commission de l'an VII.

L'histoire authentique de notre mètre de l'Observatoire ne date aujourd'hui que du 26 juin 1806, époque de sa comparaison officielle avec le mètre des Archives. Nous avons à rechercher s'il existait avant cette date et sous quel nom.

J'ai fait connaître, dans la première Partie de ce travail, le procès-verbal du dépôt à l'Observatoire, le 26 brumaire an XII, par Delambre et de Prony, des appareils et étalons qui étaient attribués à cet établissement par l'arrêté consulaire du 1er vendémiaire. Or, ce procès-verbal mentionne, aux articles 10 et 11, nos deux mètres, l'un en platine, l'autre en fer. Ces deux mètres existaient donc à la date du 26 brumaire an XII (16 novembre 1803) : il n'est donc pas exact que notre mètre en platine n'ait été terminé qu'en 1805.

Nous pouvons retrouver nos deux mètres à une époque antérieure. Le 28 vendémiaire an X (12 octobre 1801), le citoyen Pictet, professeur de Physique à Genève, mit sous les yeux de la Classe des Sciences mathématiques et physiques de l'Institut, avec un grand nombre d'autres appareils, un étalon de mesure anglaise, divisé en pouces et dixièmes de pouce, tracé sur une règle de laiton de 49 pouces. Cet étalon avait été construit par Troughton, et comparé à celui de sir Georges Shuckburgh. Il était accompagné d'un comparateur à microscopes micrométriques construit par le même artiste. Sur la demande de Pictet, Legendre, Méchain et de Prony furent chargés de

comparer l'étalon anglais, dont 36 pouces font un yard, avec l'étalon du mètre en platine.

On a comparé au pied anglais, dit de Prony, *le mètre étalon en platine de l'Institut et un autre mètre en fer appartenant aussi à l'Institut.* Les opérations furent faites le 28 vendémiaire chez Lenoir, et le 4 brumaire chez de Prony, avec le comparateur anglais ([1]).

Il y avait donc, à l'Institut, dès le commencement de l'an X, c'est-à-dire en 1801, un mètre en platine et un mètre en fer, qui faisaient partie des collections de cet établissement.

Les expériences de comparaison furent continuées par de Prony au moyen du comparateur de Lenoir, et étendues à tous les étalons *appartenant alors à l'Institut,* dont de Prony fait ainsi le dénombrement : « Ces étalons sont : la toise du Nord, qui a servi à la mesure des degrés terrestres sous le cercle polaire; celle de Bouguer, employée par ce savant aux mesures des degrés qu'il a faites sous l'Équateur et qui est devenue l'étalon authentique auquel on a rapporté toutes les mesures linéaires de l'ancien système métrique; les règles de platine et de cuivre qui ont servi à la dernière détermination de la longueur du pendule et à la mesure des bases de Melun et de Perpignan, toutes rapportées à celle de ces règles qui porte le numéro 1 ; enfin, un mètre en platine, un mètre et un double mètre en fer : ces dernières mesures donnent la dix-millionième partie du quart du méridien lorsqu'elles sont à la température de la glace fondante. » (*Base du système métrique,* t. III, p. 478.) Or, cette liste des étalons de l'Institut est précisément celle des étalons qui furent plus tard déposés à l'Observatoire et confiés à la garde du Bureau des Longitudes.

([1]) Les débris de ce comparateur existent à l'Observatoire de Paris. Je l'ai vu entier avant 1870. Les comparaisons ont donné entre les deux mètres à 0° une différence de $\frac{1}{111}$ de millimètre, dont le mètre en platine serait plus long que le mètre en fer.

Dans cette même collection de l'Observatoire, nous trouvons également aujourd'hui les étalons du pied Luitprand, de la livre et de l'once du Piémont, qui avaient été offerts à la première Classe de l'Institut, dans la séance du 6 thermidor an VII, par Lefèvre-Gineau, au nom du Commissaire du Piémont, Vassali (Procès-verbaux de la Classe des Sciences physiques et mathématiques de l'Institut).

C'est donc l'ensemble des étalons de mesure qui appartenaient à l'Institut, y compris la grande règle de cuivre de Lenoir, qu'on appelait le *comparateur de l'Institut*, qui devint, en 1803, la collection de l'Observatoire.

Les deux mètres de l'Observatoire, l'un en platine, l'autre en fer, existaient donc avant 1803, et dès 1801, sous le nom de *mètres de l'Institut*.

Ainsi se trouvent justifiés les soupçons émis en 1869 par M. Fizeau; et nous pouvons maintenant obtenir la réponse à la question posée par la Commission du mètre en 1870 : Quel est le mètre en platine le plus contemporain de celui des Archives? En effet, l'origine du mètre de l'Institut est clairement établie, en même temps que celle du mètre et du kilogramme de l'agence des Poids et Mesures près le Ministère de l'Intérieur, par les procès-verbaux de la classe des Sciences physiques et mathématiques de l'Institut.

Le 16 nivôse an VIII, sur la demande du Ministre de l'Intérieur, Lucien Bonaparte, la Classe charge une Commission, composée de Lefèvre-Gineau, Coulomb, Delambre et Méchain, de vérifier les copies en platine du mètre et du kilogramme qui doivent être remises au Gouvernement d'après la loi du 19 frimaire an VII.

Le 16 ventôse an VIII, Lefèvre-Gineau lit le Rapport, que je transcris en entier :

« Le Ministre de l'Intérieur ayant invité la Classe à nommer des Commissaires pour vérifier, d'une manière exacte et authen-

tique, les copies en platine du mètre et du kilogramme prototypes qui doivent être remises au Gouvernement, vous avez chargé de ce travail les citoyens Delambre, Coulomb, Méchain et moi.

Pour la vérification du mètre, nous avions plusieurs mètres en fer déterminés, l'été dernier, par la Commission générale des Poids et Mesures, et marqués du timbre qu'elle y a apposé; aucun de ces mètres ne différait du mètre vrai de plus d'un demi-millionième de sa longueur. Celui que nous avons choisi pour terme de comparaison était plus petit que le mètre vrai exactement de cette petite quantité, $\frac{1}{2}$ millionième.

Pour déterminer la différence entre le mètre qu'il fallait vérifier et le mètre en fer, nous avions un instrument qui donne les millionièmes de toise et permet encore d'estimer les dix millionièmes [1].

Par des expériences faites à la température de 8°, nous avons reconnu que le mètre de platine excédait le mètre en fer de 3 millionièmes de toise, tous les deux étant ramenés à la glace fondante.

D'autres expériences, à la température de 24° et 26°, nous ont donné le même résultat.

Enfin des expériences faites à 3° au-dessus de la glace, à la glace fondante, et même à 3° au-dessous, nous ont toujours donné 3 millionièmes de toise pour l'excès du mètre en platine sur le mètre en fer, tous deux à la glace fondante.

Assurés par un grand nombre d'expériences, ainsi répétées à diverses températures, que le mètre en platine à la glace fondante excédait réellement le mètre en fer, à la même température, de 3 millionièmes de toise, *nous en avons fait user deux*, et des expériences ultérieures et nombreuses nous ont rendus certains que la copie du mètre en platine que nous vous présentons ne diffère pas du mètre vrai, à la glace fondante, d'un demi-millionième de sa longueur.

Ce mètre a été dressé par le citoyen Lenoir.

Quant au kilogramme, qui est aussi en platine et qui a été dressé par le citoyen Fortin, nous avons eu pour le vérifier :

---

(1) C'était le comparateur de Lenoir, exécuté pour la Commission générale de l'an VII et fixé sur la grande règle de Borda.

1° Une balance sensible au delà du millionième du poids dont elle est chargée, ce poids étant 1^{kg}.

2° Les poids dont nous nous sommes servis sont l'unité en cuivre et ses subdivisions, qui ont été précédemment employés pour déterminer le kilogramme vrai et pour établir ensuite l'étalon en platine qui est déposé aux Archives nationales et les étalons en cuivre qui ont été remis aux savants Commissaires étrangers. Le kilogramme vrai pèse 0,992072 de cette unité.

Nous avons donc pesé le platine avec du cuivre; mais nous avons tenu compte de la différence qui a lieu entre le poids de ces deux substances pesées dans l'air, lorsque ces poids sont égaux dans le vide.

Enfin, par un fort grand nombre d'expériences qui toutes ont donné des résultats qui ne différaient pas entre eux de 1 millionième, nous sommes parvenus à la certitude que le poids du cylindre de platine que nous remettons à la Classe ne diffère pas de 1 millionième de celui du kilogramme vrai.

Signé à la minute : Delambre, Lefèvre-Gineau, Coulomb, Méchain.

Le Rapport est adopté et la Classe arrête :

1° Que les copies en platine seront envoyées au Ministre de l'Intérieur.

2° Que *le mètre en platine, vérifié avec le précédent par les Commissaires, sera déposé à l'Institut avec un des mètres en fer*, et un des kilogrammes en cuivre, vérifiés l'été dernier par la Commission des Poids et Mesures. »

Le 6 germinal an VIII, le citoyen Lefèvre Gineau annonce qu'il a porté au Ministre de l'Intérieur, au nom de la Classe, les copies du mètre et du kilogramme, sur lesquels la Classe a entendu un Rapport dans une de ces dernières séances ; il a remis aussi au Ministre une copie de ce Rapport [1] et il présente le reçu signé *Lucien Bonaparte*.

---

(1) Cette copie du Rapport de M. Lefèvre-Gineau a été lue à la Section française de la Commission internationale du mètre, dans la séance du [illegible] décembre 1869. Les Commissaires n'ignoraient donc pas l'origine

Le Rapport de Lefèvre-Gineau nous apprend d'abord qu'il existait à l'Institut, en l'an VIII, plusieurs mètres en platine qui avaient déjà été ajustés presque exactement, puisqu'ils ne différaient du mètre vrai que de $2\frac{1}{2}$ millionièmes de toise ou 5 millièmes de millimètre.

Il me paraît d'après cela très probable que les quatre mètres de Jannetti avaient été ajustés par la Commission de l'an VII, qui aura choisi parmi eux le plus exact pour former le prototype des Archives : c'est la marche qu'avaient suivie Borda et Brisson pour le mètre provisoire. Les trois autres mètres, marqués du poinçon de la Commission (celui des Archives ne porte aucune marque) avaient sans doute été présentés au Corps législatif en même temps que le prototype, puisque leurs boîtes portent la même inscription que la sienne : « Mètre conforme à la loi du 18 germinal an III, présenté le 4 messidor an VII. »

De ces trois mètres restants, la Commission de l'an VIII en fit user deux pour les ajuster plus exactement. L'un est devenu le mètre du Ministère de l'Intérieur ; il est passé de là au Ministère de l'Agriculture et du Commerce, et enfin au Conservatoire des Arts et Métiers. L'autre fut d'abord le mètre de l'Institut, avec un des mètres en fer, probablement celui qui avait servi aux comparaisons de l'an VIII, et, en 1803, il devint le mètre de l'Observatoire.

Il est essentiel de remarquer que ces deux mètres en platine n'avaient pas été comparés, en l'an VIII, au mètre prototype en platine, mais seulement à un des mètres en fer ; et, pour le nôtre, la Commission ne donne même pas son équation par rapport à ce mètre. Je vois dans ce fait la raison pour laquelle le Bureau des Longitudes, dès qu'il

du mètre de l'Institut, mais, ne connaissant ni le nombre des mètres fabriqués par Jannetti, ni le procès-verbal du dépôt des instruments à l'Observatoire, ils ne purent établir l'identité de notre mètre avec celui de l'Institut. C'est la démonstration de cette identité qui me paraît être le résultat entièrement nouveau de mes recherches.

fut en possession de ce mètre en platine, voulut le comparer à celui des Archives; et c'est aussi pourquoi l'existence officielle du mètre de l'Observatoire a pu n'être datée que du 26 juin 1806, jour de cette comparaison.

Le mètre du Conservatoire ne paraît pas avoir été comparé directement et officiellement à celui des Archives avant 1863.

Quant au kilogramme, Lefèvre-Gineau nous apprend qu'il n'en a été vérifié qu'un seul en l'an VIII; nous en savons la raison. L'Institut n'a donc pas possédé de kilogramme en platine.

Il est maintenant à peine nécessaire d'expliquer le sens que l'on doit attacher au préambule inséré dans la *Connaissance des temps* de 1808 en tête des procès-verbaux de comparaison du kilogramme et du mètre. Ces procès-verbaux eux-mêmes me paraissent d'ailleurs fournir cette explication. Il est dit dans le premier :

Nous avons procédé à la comparaison d'un kilogramme étalon en platine dont le Bureau des Longitudes est dépositaire, *nouvellement terminé par M. Fortin*, avec le premier kilogramme étalon en platine déposé aux Archives nationales en messidor an VII.

Pour le mètre, rien de semblable :

Nous nous sommes réunis.... pour faire la comparaison de deux mètres étalons en platine, l'un déposé auxdites Archives, et l'autre à l'Observatoire impérial.

Des deux étalons, le kilogramme et le mètre, il y en a donc un de fabrication récente, c'est le kilogramme, que Fortin avait gâté une première fois et qui avait été retourné à Jannetti; le mètre existait depuis plusieurs années. Et c'est au kilogramme seulement que s'appliquent les phrases ambiguës du préambule. Nous reviendrons

plus tard sur l'histoire particulière de notre kilogramme.

L'origine et l'histoire de nos mètres étalons me semblent clairement établies par les documents que j'ai rapportés, et pouvoir être résumées comme il suit :

1° Il fut fabriqué par Jannetti quatre barres de platine, dont trois au moins furent ajustées par Fortin et la Commission de l'an VII. L'une de ces barres est le mètre des Archives.

2° Des autres barres, deux furent étalonnées à nouveau par une Commission de l'Institut en ventôse de l'an VIII, et comparées à un des mètres en fer de la Commission de l'an VII. L'un de ces mètres est actuellement au Conservatoire des Arts et Métiers ; l'autre devint le mètre de l'Institut.

3° En 1803, le mètre en platine et le mètre en fer de l'Institut, avec les autres étalons et comparateurs appartenant à cette Compagnie, furent transportés à l'Observatoire et confiés à la garde du Bureau des Longitudes.

4° La première comparaison du mètre en platine de l'Observatoire avec celui des Archives eut lieu le 26 janvier 1806.

5° Le quatrième mètre en platine, retrouvé par M. Tresca, s'il a été étalonné par la Commission de l'an VII comme le prouve le poinçon dont il est marqué, doit être dans l'état où l'a laissé cette Commission.

Le mètre à bouts en platine de l'Observatoire est une barre rectangulaire de $23^{mm},5$ de largeur et $3^{mm},75$ d'épaisseur. Il ne porte aucune inscription. Sur une même face, vers chacune des extrémités, est frappé un poinçon qui représente une ellipse ou cercle aplati, divisé en quatre secteurs par ses deux axes. Trois de ces secteurs sont remplis par des hachures; le quatrième porte en exergue : 10000000. Ce symbole signifie évidemment que le mètre est la dix-millionième partie du quart du méridien ter-

restre. C'est le poinçon de la Commission des poids et mesures.

Le mètre à bouts en fer est aussi une barre rectangulaire, de 29^{mm} de largeur sur $8^{mm},7$ d'épaisseur. Il porte à l'un des bouts seulement et sur une face le même poinçon qui est répété aux deux extrémités du mètre en platine.

Il est dit, dans le Rapport fait à l'Institut sur les bases du nouveau système métrique par Van Swinden, que les mètres en fer portaient aux deux extrémités des saillies en laiton pour les préserver de toute usure (*Base du système métrique*, t. III, p. 643). Le mètre en fer de l'Observatoire offre à ses extrémités, sur la tranche, deux trous taraudés qui ont dû servir à fixer ces pièces. De plus je trouve dans le Catalogue de la Commission d'inventaire de 1854 : « N° 421. Deux petites boîtes ou garnitures probablement en argent, destinées probablement à garantir les bouts des règles métriques. » Ces garnitures ne se retrouvent plus dans les Catalogues ultérieurs et ont disparu. Il est très probable que c'étaient les pièces de notre mètre en fer dont parle Van Swinden.

Le premier usage qui fut fait de notre mètre en platine, alors mètre de l'Institut, fut de le comparer au yard anglais, dont Pictet, de Genève, avait apporté à Paris un étalon authentique, avec un comparateur de Troughton. J'ai déjà cité cette comparaison.

J'ai dit également que ces comparaisons furent continuées par de Prony entre les divers étalons de longueur de l'Institut, à l'aide d'un nouveau comparateur que Lenoir avait construit pour un savant étranger (*Base du système métrique*, t. III, p. 476). Plus tard, et probablement pour remplacer cet instrument, de Prony en fit adapter un semblable sur la grande règle de Lenoir, comme on l'a vu dans l'histoire de cette règle. Il semble que le Bureau des Longitudes s'en soit servi dès lors pour les comparaisons

plus tard sur l'histoire particulière de notre kilogramme.

L'origine et l'histoire de nos mètres étalons me semblent clairement établies par les documents que j'ai rapportés, et pouvoir être résumées comme il suit :

1° Il fut fabriqué par Jannetti quatre barres de platine, dont trois au moins furent ajustées par Fortin et la Commission de l'an VII. L'une de ces barres est le mètre des Archives.

2° Des autres barres, deux furent étalonnées à nouveau par une Commission de l'Institut en ventôse de l'an VIII, et comparées à un des mètres en fer de la Commission de l'an VII. L'un de ces mètres est actuellement au Conservatoire des Arts et Métiers ; l'autre devint le mètre de l'Institut.

3° En 1803, le mètre en platine et le mètre en fer de l'Institut, avec les autres étalons et comparateurs appartenant à cette Compagnie, furent transportés à l'Observatoire et confiés à la garde du Bureau des Longitudes.

4° La première comparaison du mètre en platine de l'Observatoire avec celui des Archives eut lieu le 26 janvier 1806.

5° Le quatrième mètre en platine, retrouvé par M. Tresca, s'il a été étalonné par la Commission de l'an VII comme le prouve le poinçon dont il est marqué, doit être dans l'état où l'a laissé cette Commission.

Le mètre à bouts en platine de l'Observatoire est une barre rectangulaire de $23^{mm},5$ de largeur et $3^{mm},75$ d'épaisseur. Il ne porte aucune inscription. Sur une même face, vers chacune des extrémités, est frappé un poinçon qui représente une ellipse ou cercle aplati, divisé en quatre secteurs par ses deux axes. Trois de ces secteurs sont remplis par des hachures; le quatrième porte en exergue : 10 000 000. Ce symbole signifie évidemment que le mètre est la dix-millionième partie du quart du méridien ter-

restre. C'est le poinçon de la Commission des poids et mesures.

Le mètre à bouts en fer est aussi une barre rectangulaire, de 29^{mm} de largeur sur $8^{mm},7$ d'épaisseur. Il porte à l'un des bouts seulement et sur une face le même poinçon qui est répété aux deux extrémités du mètre en platine.

Il est dit, dans le Rapport fait à l'Institut sur les bases du nouveau système métrique par Van Swinden, que les mètres en fer portaient aux deux extrémités des saillies en laiton pour les préserver de toute usure (*Base du système métrique*, t. III, p. 643). Le mètre en fer de l'Observatoire offre à ses extrémités, sur la tranche, deux trous taraudés qui ont dû servir à fixer ces pièces. De plus je trouve dans le Catalogue de la Commission d'inventaire de 1854 : « N° 421. Deux petites boîtes ou garnitures probablement en argent, destinées probablement à garantir les bouts des règles métriques. » Ces garnitures ne se retrouvent plus dans les Catalogues ultérieurs et ont disparu. Il est très probable que c'étaient les pièces de notre mètre en fer dont parle Van Swinden.

Le premier usage qui fut fait de notre mètre en platine, alors mètre de l'Institut, fut de le comparer au yard anglais, dont Pictet, de Genève, avait apporté à Paris un étalon authentique, avec un comparateur de Troughton. J'ai déjà cité cette comparaison.

J'ai dit également que ces comparaisons furent continuées par de Prony entre les divers étalons de longueur de l'Institut, à l'aide d'un nouveau comparateur que Lenoir avait construit pour un savant étranger (*Base du système métrique*, t. III, p. 476). Plus tard, et probablement pour remplacer cet instrument, de Prony en fit adapter un semblable sur la grande règle de Lenoir, comme on l'a vu dans l'histoire de cette règle. Il semble que le Bureau des Longitudes s'en soit servi dès lors pour les comparaisons

des étalons de longueur; c'est du moins ce que font supposer certaines phrases, trop peu explicites, des procès-verbaux. « M. de Prony annonce que le comparateur construit par Lenoir est fini et que l'on peut faire la vérification des mesures » (16 novembre 1804). « On continuera les expériences au comparateur interrompues par le voyage de Prony en Italie » (21 février 1806). « On propose d'achever la comparaison des mètres et kilogrammes qui avait été interrompue par le voyage de Prony à Venise. On prendra jour avec Lenoir » (30 mai 1806).

C'est le 27 juin de cette année que la Commission rend compte de la comparaison qui a été faite du mètre de l'Observatoire à celui des Archives.

Le 4 juillet, « on s'assemblera vendredi prochain à dix heures du matin pour vérifier les règles qui ont servi aux bases de Melun et de Perpignan, établir leur rapport entre elles, le mètre et les différentes toises ».

Ces citations nous montrent le Bureau, et surtout de Prony, occupé d'un travail d'ensemble, d'une série de comparaisons, au milieu desquelles est venue se placer, à son rang, celle du mètre de l'Observatoire avec le mètre des Archives. Cette dernière opération n'apparaît donc plus comme une œuvre isolée, pouvant servir, ainsi qu'on l'a prétendu, à fixer la date de la construction de notre mètre; c'est une partie, la plus importante sans doute, d'un ensemble complet destiné à fixer les rapports de longueur de toutes les règles et étalons dont le Bureau venait d'être mis en possession. De Prony nous a conservé, dans son Mémoire déjà cité, les résultats de quelques-unes de ces comparaisons. Malheureusement un plus grand nombre ne nous sont pas connues, et particulièrement celles qui ont pu fixer le rapport du mètre aux règles de Borda.

A côté du mètre en platine et du mètre en fer, il existait à l'Observatoire un double mètre en fer. Le Bureau des Longitudes l'avait commandé à Lenoir dès le 14 messidor

an VII (*procès-verbaux des séances*). J'ai retrouvé ce double mètre, dont la mémoire s'était complètement perdue, en parfait état de conservation.

En l'an X, l'Institut avait fait construire un autre double mètre qui fut envoyé, avec une copie de la toise, à J. Melanderhjelm et servit aux astronomes suédois dans la mesure de l'arc de Laponie. (*Procès-verbaux des séances de l'Institut*, 26 nivôse an X.) (1).

En 1817, la Société royale de Londres fit au Bureau des Longitudes la demande d'un étalon du mètre destiné à être comparé de nouveau aux mesures anglaises. Fortin construisit deux mètres, l'un à bouts, l'autre à traits, qui furent comparés par Arago au mètre de l'Observatoire, et par Kater, à Londres, avec l'étalon du chevalier Shuckburg [Kater, *On the length of the french Metre estimated in parts of the english Standard* (*Philosophical transactions*, 1818.)]

L'Observatoire ne possédait pas encore de mètre à traits. Le 8 août 1821, le Bureau des Longitudes en commanda un à Fortin; le 6 mars 1822, le mètre à traits est achevé; MM. Burckhardt, Biot, Arago, Mathieu et de Prony sont nommés Commissaires pour faire un Rapport. Je n'ai point trouvé ce Rapport, et il n'en est pas question dans les procès-verbaux des séances, bien que les Commissaires aient dû se réunir le mercredi après la séance du 13 mars.

A son retour de l'expédition qu'il avait entreprise avec son fils pour la mesure du pendule à Turin, Milan, Fiume, aux îles Lipari et à Formentera, Biot compara ses règles, non seulement au mètre à bouts de l'Observatoire, comme il l'avait fait jusque-là dans ses expéditions précédentes, mais aussi au mètre des Archives. Les compa-

(1) *Voir* aussi Svanberg, *Exposition des opérations faites en Laponie*, etc. Stockholm, 1805. L'erreur de ce double mètre, vérifié par Delambre et Méchain, était inférieure à un millionième.

raisons des deux étalons, faites les 13, 15, 16 et 18 octobre, lui donnèrent la différence ([1]) :

$$\text{Mètre de l'Observatoire} = \text{mètre des Archives} \begin{array}{l} + \overset{\text{mm}}{0{,}00450} \\ + 0{,}00479 \\ + 0{,}00467 \\ + 0{,}00395 \end{array}$$

beaucoup plus grande que celle qui ressortait des comparaisons de 1806 : les Commissaires du Bureau avaient trouvé alors une différence moindre que $\frac{1}{600}$ de millimètre ou $0^{mm},00167$.

Biot entretint le Bureau des Longitudes de cette anomalie dans sa séance du 19 octobre; et le 10 janvier 1826, une Commission composée de Prony, Biot et Mathieu, fut chargée de procéder à une comparaison officielle des deux mètres prototypes. Le résultat de ces opérations est consigné dans une Note lue au Bureau par Biot le 10 mai, et dont voici les principaux passages :

COMPARAISONS FAITES AUX ARCHIVES ROYALES ENTRE LE MÈTRE ÉTALON DE PLATINE ET LE MÈTRE DE PLATINE DE L'OBSERVATOIRE.

Le comparateur dont on a fait usage est celui qui a servi aux expériences du pendule en Angleterre, en Écosse et en Italie. C'est aussi le même qui a été employé pour constater la longueur du mètre de platine que le Bureau des Longitudes a fait faire pour la Société royale de Londres. Chacune de ses parties vaut $\frac{2}{1000}$ de millimètre.

..... Nous avons quelquefois employé des pièces mobiles de contact différentes entre elles, dont l'une a été faite par Gambey, l'autre par Fortin. Mais nous avons constaté que l'une et l'autre donnent toujours les mêmes différences entre les mêmes longueurs, lorsque les extrémités des règles comparées sont bien planes.

([1]) Manuscrit de Biot, Cahier n° 41 (*Archives de l'Observatoire*).

Tableau des comparaisons.

Dates.	Nombre des observations alternativ.	Pièces de contact.	Température.	O-A.
			o	mm
1825, 13 octobre ..	6	Fortin	+ 19,045	+ 0,0045255 (1)
15	10	id.	+ 19,441	+ 0,0048524
16	6	id.	+ 17,480	+ 0,0045900
18	6	id.	+ 16,700	+ 0,0039500
1826, 21 janvier...	8	Gambey	+ 1,315	+ 0,0026620
25	4	Fortin	+ 0,987	+ 0,0030376
	40			

La série du 21 janvier est la seule à laquelle MM. de Prony et Mathieu aient pris part.

De là nous concluons que le mètre de platine du Bureau des Longitudes excède le mètre étalon des Archives d'une quantité, très petite à la vérité, mais cependant susceptible d'être rendue constamment sensible au comparateur... La valeur moyenne de l'excès dont il s'agit serait $0^{mm},0039364$ ou un peu moins de $\frac{1}{250}$ de millimètre.

Mais la marche des résultats partiels semble indiquer qu'il existe entre les métaux dont sont formés les deux mètres une très petite différence qui rend celui du Bureau un peu plus dilatable que celui des Archives, ce qui augmente aussi son excès sur ce dernier à mesure que la température s'élève de 0° à 19° (2).

Paris, le 7 mai 1826.

Signé : J.-B. Biot.

(1) Ces nombres diffèrent de ceux que j'ai relevés dans le manuscrit de Biot; j'ignore la raison de cette différence.

(2) La dernière remarque de Biot n'implique pas pour notre mètre une origine différente de celle du mètre des Archives : il suffit de se reporter à ce que disent Brisson, Legendre et Guyton de Morveau de la fabrication des mètres et des kilogrammes, pour comprendre que Jannetti n'a pas pu préparer en une seule fois la masse de platine nécessaire à la fabrication des quatre règles et des quatre cylindres. Il y est parlé de recharge des mètres; on voit une même masse de métal retravaillée à plusieurs re-

C'est à la fin de cette même année 1826 que le Bureau des Longitudes fit construire par Gambey le comparateur qui a servi depuis lors à toutes les comparaisons de notre mètre. (Procès-verbal du 13 décembre 1826.) Il permet la comparaison de deux règles à bouts, de deux à traits, et d'une règle à bouts avec une règle à traits.

Le 10 mai 1837,

A l'occasion des comparaisons que M. Steinheil fait aux Archives avec l'étalon du mètre, M. Arago propose que l'on compare de nouveau avec cet étalon légal celui qui est déposé à l'Observatoire. Une Commission, composée de MM. Arago, Mathieu, Gambey et Savary, s'occupera de cette comparaison, ainsi que de celle du kilogramme.

Le 31 mai,

M. Arago rend compte de cette comparaison. Le mètre de l'Observatoire diffère extrêmement peu du mètre étalon. (Procès-verbaux du Bureau des Longitudes.)

La différence n'est pas donnée, et M. Laugier ne la connaissait pas.

En 1839, nous voyons apparaître un nouveau mètre à traits.

M. Gambey ayant tracé deux traits sur une règle de platine (1) appartenant au Bureau des Longitudes, j'ai comparé, dit Arago, l'intervalle qui les sépare à l'étalon des Archives, en prenant le centre de chaque trait pour repère. Cet intervalle m'a paru plus long en réalité (le microscope renverse) que le mètre en platine des Archives d'un quart de l'épaisseur du trait qui était

---

prises. Il est impossible que du platine, contenant nécessairement du fer et fondu par l'arsenic, reste identique à lui-même dans la série des chauffes qu'on lui fait subir pour le forger.

(1) Cette règle de platine est-elle autre que celle sur laquelle Fortin avait déjà tracé la longueur du mètre en 1822? Rien ne l'indique; en tous cas, l'Observatoire ne possède qu'un seul mètre à traits. Les surfaces sont d'un travail beaucoup plus beau que celles du mètre à bouts.

alors sous le microscope. D'après des mesures directes, les $\frac{3}{4}$ de l'épaisseur du trait en question valent $\frac{1}{100}$ de millimètre ; $\frac{1}{4}$ de cette même épaisseur égale $\frac{1}{300}$ de millimètre... Les comparaisons ont été faites à la température de + 22°C. (Procès-verbaux du Bureau des Longitudes.)

Le 3 janvier 1844, « M. Arago rend compte d'un accident qui est arrivé, non au mètre à bouts, mais au mètre à traits, en faisant la comparaison du mètre à bouts de l'Observatoire avec un étalon en platine commandé à M. Gambey par le gouvernement hongrois. — Le mètre à traits sera refait. On profitera de l'occasion pour subdiviser cet étalon en millimètres ».

Ce mètre figure à l'inventaire de 1854 sous le n° 408; c'est une barre de platine de $1^m,045$ de long sur 23^{mm} de large et 5^{mm} d'épaisseur. L'un des traits est à 25^{mm}, l'autre à 20^{mm} du bout. La subdivision n'a pas été exécutée.

Le nouveau tracé de ce mètre fut fait aux Archives le 14 septembre 1844 par Gambey, en présence de MM. Arago, Laugier et Mauvais, et l'intervalle des traits immédiatement comparé au mètre légal. (Procès-verbal de la séance du 18 septembre 1844.) On ne trouva entre eux aucune différence sensible, à la température de 20°,9. Le 17, on procède à une comparaison plus sérieuse. La moyenne de deux opérations donne une différence de $0^{mm},0045$, dont le mètre à traits est plus court que celui des Archives ; la température n'est pas donnée, mais elle doit différer peu de 20°,8, qui est celle d'une comparaison faite immédiatement avant entre les mètres à bouts de l'Observatoire et des Archives.

Cette dernière a donné :

Mètre de l'Observatoire = mètre des Archives + $0^{mm},003$.

Le 13 novembre 1861, M. Laugier a fait connaître au Bureau des Longitudes les résultats de comparaisons qu'il avait faites, avec le comparateur de Gambey de l'Observa-

toire, pendant les années 1850 et 1851, entre le mètre en platine à traits, le mètre en laiton à traits, le mètre en fer et le mètre en platine à bouts de l'Observatoire. « Ce mètre en platine à bouts est plus long que le mètre prototype des Archives; la différence, qui est de $0^{mm},0037$, résulte de plusieurs comparaisons faites par une Commission du Bureau des Longitudes. »

« Voici les équations des trois mètres mentionnés plus haut, comparées au mètre prototype des Archives :

1° Mètre en platine à traits = mètre prototype — $0^{mm},0041$
2° Mètre en laiton à traits = mètre prototype — $0^{mm},0011$ à 0°.
Dilatation pour un degré centigrade = $0^{mm},01843$ absolue.
» = $0^{mm},00958$ relative.
3° Mètre en fer doux = mètre prototype — $0^{mm},0069$ à 0°.
Dilatation pour un degré centigrade = $0^{mm},01156$ absolue.
» = $0^{mm},00271$ relative.

» Les coefficients de dilatation ont été déduits des observations mêmes. Les observations ont été faites à des températures comprises entre — 0°,8 et + 23°,5. »

Ces équations de nos différents mètres ont été déduites des comparaisons directes avec le mètre à bouts de l'Observatoire et de la différence $0^{mm},0037$ admise entre les deux mètres à 0°. Les coefficients absolus de dilatation du laiton et du fer sont ceux de Lavoisier et de Borda; les coefficients de dilatation relative se rapportent au mètre de l'Observatoire, qui, d'après Biot, n'a pas la même dilatation que celui des Archives. Les nombres de Laugier donnent 0, 0885 pour cette dilatation de notre mètre en platine. Le nombre de Borda est 0, 0856.

Le 24 mars 1855, M. Yvon Villarceau, ayant à comparer au mètre à bouts de l'Observatoire un mètre à traits en cuivre construit par Lerebours et Secretan pour le duché

de Saxe-Weimar, fit une comparaison de nos deux mètres prototypes, l'un en fer, l'autre en platine. Il trouva :

$$\text{A } 7^{\circ},72, \text{ mètre en fer} = \text{mètre en platine} + 0^{\text{mm}},0076.$$

D'où

$$\text{A } 0^{\circ}, \text{ mètre en fer} = \text{mètre en platine} - 0^{\text{mm}},0096\ (^1).$$

De Prony, Legendre et Méchain avaient trouvé, en 1801 :

$$\text{A } 0^{\circ}, \text{ mètre en fer} = \text{mètre en platine} - 0^{\text{mm}},003.$$

Laugier, en 1850, trouvait pour la même différence $-0^{\text{mm}},0106$.

C'est à l'occasion de ces comparaisons que M. Yvon Villarceau écrivit l'instruction très détaillée sur l'usage du comparateur, qui se trouve en tête du *Nouveau Registre des comparaisons* (*Archives de l'Observatoire*), et introduisit dans l'emploi de l'appareil des perfectionnements importants. Je citerai seulement celui qui est relatif à l'emploi de la vis butante, qui remplace le butoir fixe des anciens comparateurs. A l'aide de cette vis, on pousse le mètre placé sur le banc de fonte jusqu'à ce que le butoir à levier, appuyé contre l'autre extrémité, soit ramené dans une position fixe sous le fil d'un microscope. Or, dans cette manœuvre, le bout arrondi de la vis frotte contre le talon terminal du mètre, et comme le contact s'établit toujours au même point, il est clair qu'après un certain nombre de comparaisons la longueur apparente

(1) M. Y. Villarceau a employé pour ce calcul les coefficients suivants : platine, 0,008565 (Borda); acier non trempe, 0,010791 (Lavoisier). Notre mètre est en fer et non en acier. Si on lui applique le coefficient 0,01156 de Borda, le nombre de M. Y. Villarceau devient à 0°,

$$-0^{\text{mm}},0155;$$

avec le coefficient relatif de Laugier,

$$-0^{\text{mm}},0133.$$

du mètre en platine serait diminuée d'une quantité appréciable. M. Y. Villarceau introduit entre la vis et le mètre une feuille de papier sur laquelle s'exerce le frottement, et que l'on enlève un peu avant que le mètre soit arrivé à sa position définitive. Cette précaution a depuis lors été toujours employée par les astronomes de l'Observatoire.

La dernière comparaison de notre mètre a eu lieu en avril 1870. Je transcris le procès-verbal de cette opération, lu par Laugier au Bureau des Longitudes, le 20 avril :

M. Laugier présente au Bureau les résultats des comparaisons qu'il a faites récemment, avec M. Tresca, des trois mètres prototypes en platine construits par Lenoir et déposés :

Le premier, A, aux archives de l'Empire;

Le second, O, à l'Observatoire impérial;

Le troisième, C, au Conservatoire des Arts et Métiers.

Les comparaisons ont été faites en avril 1870, aux Archives, où les mètres O et C avaient été transportés.

Les comparateurs employés sont de Gambey, l'un appartenant à l'Observatoire, l'autre au Conservatoire des Arts et Métiers. Les comparaisons sont réunies dans le Tableau ci-dessous :

Comparaisons directes entre O et A.	Temp.	Comparaisons directes entre C et A.	Temp.	Comparaisons directes entre O et C.	Temp.
O = A + 5,9	11°,5	C = A + 2,1	11°,5	O = C + 1,7	6°,5
O = A + 4,6	11°,5	C = A + 4,8	11°,5	O = C + 2,5	11°,5
O = A + 5,1	11°,3	C = A + 2,8	11°,3	O = C + 4,2	11°,3
Moyenne. O = A + 5,2		Moyenne. C = A + 3,2		Moyenne. O = C + 2,8	

On a en outre comparé au mètre des Archives un mètre O′ en platine à traits de Gambey, appartenant à l'Observatoire. En 1844, Gambey avait trouvé :

$$O' = A - 4,0. \text{ (Le nombre vrai est } -4,5.)$$

Nous avons trouvé en 1870 : $O' = A - 8,3$. Mais ce résultat n'est pas certain, par suite de la mauvaise qualité des traits.

Le résumé des comparaisons exécutées entre notre mètre et celui des Archives nous donne le Tableau suivant :

		Temp.	Comparateur.
	mm	o	
1806....	O = A + 0,0017	22,9	Lenoir.
1825-26.	O = A + 0,0039	12,5	Fortin.
1844....	O = A + 0,003	20,8	Gambey.
1870....	O = A + 0,0052	11,4	Gambey.

M. Laugier faisait remarquer qu'il semblait ressortir de ces nombres un allongement progressif du mètre de l'Observatoire par rapport à celui des Archives. Mais, en premier lieu, les divergences de ces nombres ne sont pas beaucoup plus considérables que celles qu'on trouve entre les résultats d'une même série de comparaisons faites en 1870. En second lieu, ces différences ont été obtenues avec des comparateurs différents : en 1806 et 1825, les pièces de contact étaient des cylindres touchant les extrémités des mètres dans toute leur épaisseur; dans le comparateur de Gambey, employé en 1844 et 1870, les touches sont terminées par des surfaces sphériques n'ayant avec les extrémités des mètres qu'une surface de contact extrêmement petite.

L'inégalité de dilatation des deux barres de platine, mise en évidence par les opérations de M. Biot en 1825 et 1826, ne saurait suffire à expliquer les divergences des nombres précédents; car il en résulte que la différence de longueur doit augmenter avec la température, et ici le nombre le plus fort correspond à une température moins élevée. Si donc on veut voir dans le Tableau qui précède l'indication d'une variation réelle des longueurs relatives, il faut admettre qu'elle a sa cause dans un changement moléculaire du métal, ou l'attribuer à un raccourcissement du mètre des Archives résultant d'une usure plus rapide de ses extrémités par suite des comparaisons mêmes aux-

quelles il a servi. Mais, je le répète, la divergence des nombres ne paraît pas excéder celle qui peut résulter de la différence des modes de contact employés.

TROISIÈME PARTIE.

LES ÉTALONS DE POIDS.

L'arrêté consulaire de 1805 ordonnait le dépôt à l'Observatoire des étalons de poids et des appareils qui avaient servi à les construire, aussi bien que des instruments relatifs au mètre. Pour ces derniers, l'exécution de l'arrêté eut lieu immédiatement et avec régularité, comme nous l'avons constaté. Il n'en fut pas de même pour l'étalon de poids, à l'égard duquel on rencontra les difficultés déjà signalées par Delambre relativement au dépôt des manuscrits :

Nous comptions placer à la suite, dit Delambre, les opérations exécutées par M. Lefèvre-Gineau, pour la détermination de l'unité fondamentale des poids ou du kilogramme; mais les occupations multipliées de ce savant, soit comme professeur au Collège de France, soit comme inspecteur général des Études, ou enfin comme député au Corps législatif, ne lui ayant pas encore permis de mettre la dernière main à la rédaction, quoique les planches qui doivent accompagner son Mémoire soient gravées depuis plusieurs mois [1]..... (*Base du système métrique*, t. III, p. 557.)

Les procès-verbaux du Bureau des Longitudes nous révèlent des retards tout semblables et dus aux mêmes causes.

Le 23 brumaire an XII :

Le Bureau décide qu'on écrira au Ministre pour faire une copie exacte du kilogramme déposé à l'Agence près le Ministère, afin de déposer cette copie à l'Observatoire, le tout en platine.

---

[1] Que sont devenues ces planches? Elles ne sont pas à l'Observatoire.

Dans la séance du 13 pluviôse an XII (3 février 1804) :

Le citoyen Prony rend compte des informations qu'il a prises au sujet du kilogramme en platine. Il y en a un qui va être fini, les fonds sont faits; on le demandera au Ministère de l'Intérieur, ainsi que les instruments qui sont entre les mains du citoyen Lefèvre-Gineau : les balances, le cylindre, le premier étalon de cuivre prototype et les instruments qui ont servi pour le pendule.

9 germinal an XII (30 mars 1804) :

Le citoyen Fortin, artiste employé à la confection du kilogramme, se présente et apporte au Bureau les deux kilogrammes qui étaient restés en sa possession, dont l'un est parfaitement conforme à celui déposé au Corps législatif, et l'autre un peu plus faible; cet artiste fait apporter également au Bureau le cylindre qui devait servir à déterminer le poids de l'eau et toutes les pièces de cuivre qui ont servi à le calibrer.

Le Bureau fait donner au citoyen Fortin un récépissé de ces divers objets et nomme pour en faire l'examen les citoyens Delambre, Prony et Burckhardt. »

16 frimaire an XIII (7 décembre 1804) :

M. Lefèvre-Gineau vient conférer sur les moyens, par le Bureau, de faire la vérification des poids originaux de Fortin, de balances, cylindres et autres instruments qui doivent être déposés à l'Observatoire par suite de l'arrêté du Gouvernement du 11 vendemiaire (*sic*) de l'an XII.

MM. Delambre, Prony et Burckhardt se réuniront à M. Lefevre-Gineau pour ce travail. Ils dresseront procès-verbal de leur opération et en feront Rapport au Bureau, lequel sera inséré dans les Additions de la *Connaissance des Temps*.

21 nivôse an XIII (11 janvier 1805) :

M. Delambre donne lecture du procès-verbal dressé par la Commission chargée de faire la comparaison du kilogramme, déposé à l'Observatoire impérial, avec celui des Archives nationales.

Ce procès-verbal est inséré dans les Additions à la *Con-*

naissance des Temps pour 1808 et dans le troisième Volume de la *Base du système métrique*, p. 696.

A l'aide de ces documents et de ceux que nous fournit le Rapport de Brisson, Legendre et Guyton de Morveau que j'ai cité (p. 66), ainsi que celui de Trallès sur l'unité de poids du système métrique, nous pouvons assez aisément reconstituer l'histoire de nos étalons de poids et des appareils qui ont servi à les construire.

Bien avant 1793, Lavoisier s'était occupé de la détermination du poids de l'unité de volume d'eau. On lit, en effet, dans le *Rapport sur les bases du système métrique* (p. 640) : « C'est aussi à ce marc moyen (de la pile de Charlemagne) qu'on a comparé le kilogramme provisoire, qui avait été fixé, d'après les expériences des citoyens Lavoisier et Haüy, à 18841 grains » [1]. Après lui, Borda, Haüy et de Prony furent chargés de la construction du kilogramme provisoire. Qu'est devenu ce kilogramme? Aujourd'hui il n'existe ni à l'Observatoire, ni au Conservatoire des Arts et Métiers.

Des travaux qui ont précédé la confection du kilogramme définitif, nous ne savons que ce que nous apprend le *Rapport de M. Trallès à la Commission sur l'unité de poids du système métrique décimal, d'après le travail de M. Lefèvre-Gineau,* lu le 11 prairial an VII (*Base du système métrique*, t. III, p. 558).

Tout le travail fut exécuté dans les ateliers de Fortin [2],

---

[1] On lit aussi dans un Rapport fait à l'Académie des Sciences, sur le système général des poids et mesures, par les citoyens Borda, Lagrange et Monge : « Des expériences très précises sur la pesanteur de l'eau distillée viennent d'être faites par les Commissaires de l'Académie chargés de cette partie des opérations : ils ont trouvé que le pied cube réduit, comme nous l'avons dit, au terme de la glace et dans le vuide, pesait 70 livres 60 grains, poids de marc. » (*Histoire de l'Acad.*, 1789, p. 12.) Ce Rapport n'est pas daté ; il doit être de 1793.

[2] Les ateliers de M. Fortin, établis d'abord rue Saint-Honoré, furent

sous la direction de Lefèvre-Gineau. La première pièce fut un cylindre creux en cuivre ou en laiton, de hauteur égale au diamètre de la base, environ $243^{mm},5$. Sur sa surface convexe et sur les deux bases, on traça un certain nombre de cercles, de génératrices et de diamètres, dont les intersections déterminaient les points dont on mesura la distance, pour s'assurer de l'exactitude de ses dimensions et de la régularité de sa forme. Le Rapport de Trallès donne les positions de ces lignes et les résultats des mesures du cylindre.

Toutes ces mesures furent prises à l'aide d'un comparateur spécial, construit par Fortin, que possède l'Observatoire. Il est porté sur une table en marbre blanc de $1^m,135$ de longueur sur $0^m,590$ de largeur et $0^m,100$ d'épaisseur, reposant elle-même par six fortes vis calantes sur une table très solide en chêne. A l'un des bouts de la table de marbre, s'élève un mur de $0^m,49$ de long sur $0^m,187$ de haut, épais de $0^m,095$, formé d'un bloc de marbre fixé au premier par deux forts boulons en cuivre. Sur la face interne de ce mur, qui est le butoir fixe du comparateur, on remarque une graduation en pouces et lignes et deux rangées horizontales de cinq boutons en cuivre espacés de 4 pouces les uns des autres. C'est contre ces boutons plats que venait buter soit la base du cylindre, soit l'une de ses génératrices.

Le comparateur proprement dit, ou le butoir mobile à levier, est porté par un bloc parallélépipédique en marbre de $0^m,37$ de longueur sur $0^m,157$ de largeur et $0^m,105$ d'épaisseur, monté sur quatre petits galets en acier par lesquels il roule sur deux rails plats en laiton, incrusté à fleur dans la table de marbre. Il est guidé dans son mou-

transportés successivement place de la Sorbonne, puis rue de la Montagne-Sainte-Geneviève, près du collège des Grassins, et enfin à l'École centrale du Panthéon, dans les bâtiments de l'abbaye de Sainte-Geneviève. C'est place de la Sorbonne que furent faites les expériences de Lavoisier.

vement par deux coulisseaux placés latéralement. Une forte règle de laiton le traverse à sa base inférieure et peut être rendue solidaire du bloc par une vis, portant en haut un écrou à tête molletée et en bas un étrier qui embrasse la règle. Enfin, l'extrémité de cette règle est fixée à une grosse vis horizontale à tête molletée, qui tourne dans un écrou fixe et peut ainsi communiquer au bloc de marbre un mouvement lent de rappel, quand il a été fixé à la règle.

Le comparateur à levier, fixé sur la surface supérieure du bloc, à $0^m,120$ au-dessus de la table, amplifie les mouvements dans le rapport de 1 à 10. La grande branche se meut devant une graduation en 10e de ligne et porte un double vernier au 20e. On estime donc directement le 2000e de ligne.

A côté de l'un des guides est placée une règle en laiton divisée en lignes et cinquièmes de ligne; ces lignes sont chiffrées de dix en dix : 180 valent $406^{mm},2$. Cette règle porte l'inscription : Fortin, à Paris, 1791 ([1]).

Au moyen de cet instrument, les hauteurs du cylindre à différents points des deux bases ont été comparées à une règle de cuivre, de manière que les différences de ces hauteurs à la longueur de la règle étaient connues; et quoique le diamètre du cylindre soit peu différent de sa hauteur et qu'on eût pu le comparer à la même règle, on a cependant préféré en employer une seconde à une comparaison semblable des diamètres. Ces règles sont désignées par les lettres *h* et *d*.

Les résultats des comparaisons sont donnés dans le Rapport de Trallès.

Pour déterminer les dimensions absolues du cylindre en fonction de la longueur du module ou de la règle n° 1 de

---

([1]) Cette date semble indiquer que les appareils employés par Lefèvre-Gineau étaient déjà préparés et construits au temps où vivait Lavoisier.

Borda, Fortin construisit trente règles, quinze presque égales à la règle *h* et quinze à la règle *d*. Le même comparateur servit à déterminer les différences de ces règles entre elles. Puis, les seize règles de hauteur furent placées ensemble, bout à bout, sur le comparateur qui avait servi pour la comparaison des grandes règles de platine, employées à la mesure des bases de Melun et de Perpignan et comparées à la règle n° 1. On agit de même pour les seize règles de diamètre, et l'on en conclut les longueurs des règles *h* et *d* en parties du module, puis en lignes et en millimètres.

Le Rapport de Trallès ne nous indique pas comment a été déterminée la valeur des parties du comparateur de Fortin. C'est probablement à cette détermination qu'a servi la règle graduée en lignes et cinquièmes de ligne placée contre l'un des coulisseaux.

Le procès-verbal de la séance du Bureau des Longitudes tenue le 30 mars 1804 nous apprend que ce jour-là Fortin fit apporter à l'Observatoire le cylindre et toutes les pièces de cuivre qui avaient servi à le calibrer. Il n'est pas question du comparateur, quoique très probablement il accompagnât les règles.

En 1834, nous retrouvons ces divers objets sous les désignations suivantes :

N° 378. Un cylindre en cuivre de 242^{mm} de diamètre et de 245^{mm} de hauteur, dans une boîte en bois.

N° 382. Un comparateur à table de marbre de $1^{m},12$ de longueur et de $0^{m},50$ de largeur, monté sur une table en acajou (*sic*) à six pieds.

N° 392. Deux boîtes de $0^{m},275$ sur $0^{m},22$ contenant, l'une 30 barreaux de cuivre numérotés, l'autre 32 barreaux numérotés et 2 sans numéro.

En 1862, le comparateur et les règles existaient dans les

collections, mais sans indication de leur origine et de l'emploi qui en avait été fait. Les Catalogues ne faisaient plus mention du cylindre. A cette époque, j'ai retrouvé celui-ci, sans sa boite, dans les combles de l'Observatoire, et, après vérification de ses dimensions et de la position des lignes tracées sur sa surface, il a été reconnu comme étant réellement le cylindre de Lefèvre-Gineau et placé dans les Archives. Il lui manque seulement le petit tube métallique de $1^{mm},285$ en diamètre, qui servait à entretenir la communication de l'air extérieur avec celui de l'intérieur du cylindre, « quoique dans l'eau » ([1]), et aussi probablement à suspendre le cylindre sous la balance.

Les règles sont au nombre de trente-deux, seize marquées H et seize marquées D, chaque série numérotée de 1 à 16. Une deuxième boîte semblable contient trente-deux autres règles, un peu plus courtes, portant toutes une flèche gravée à l'une des extrémités; quinze sont numérotées de 1 à 15, la seizième n'a pas de numéro d'ordre; les seize autres portent les lettres A, B, C, ..., P. Il y a en plus deux règles hors des boîtes. J'ignore l'usage auquel étaient destinées ces trente-quatre règles.

Quant aux balances qui ont servi aux pesées et qui avaient été construites aussi par Fortin, il n'est dit nulle part qu'elles aient été apportées à l'Observatoire. Elles ont été religieusement conservées par les descendants de Fortin, MM. Fortin-Hermann, qui viennent d'en faire don à l'Observatoire, ainsi que d'un comparateur de leur illustre grand-père.

Les pesées du cylindre dans l'air et dans l'eau avaient fait connaître que le décimètre cube d'eau distillée à $0°,3$ du thermomètre : pèse dans le vide 0,9990796 du poids employé dans les expériences, et 0,9992072 quand l'eau est au maximum de densité.

([1]) Rapport de Trallès, *Base du système métrique*, t. XIII, p. 577.

Les poids en cuivre, identique à la matière du cylindre, avaient été comparés entre eux avec le plus grand soin par Fortin et sa fille ([1]). Ils furent ensuite comparés au poids de marc sur la pile dite de *Charlemagne* qui représentait le poids de marc employé dans la fabrication des monnaies françaises ([2]). Mais ces diverses expériences, les seules qui soient rapportées dans le Mémoire de Trallès, ne donnaient pas encore le kilogramme en platine ou en laiton, qui devait représenter dans le vide l'unité de poids du nouveau système. Tout le reste de l'opération fut exécuté par Fortin et sa fille aînée.

Le premier kilogramme était en laiton, de même matière que les poids provisoires et le cylindre. Il suffisait donc de l'étalonner dans l'air avec ces poids. C'est lui qui est désigné, dans le procès-verbal du Bureau des Longitudes du 13 pluviôse an XII, sous le nom de *premier étalon de cuivre prototype*. J'ignore ce qu'il est devenu.

Pour passer ensuite au kilogramme en platine, il fallait tenir compte de la perte de poids éprouvée dans l'air par les masses de platine et de laiton, par conséquent connaître les volumes des cylindres de ces deux métaux. D'après les souvenirs de M. Fortin-Hermann, les dimensions des cylindres étaient mesurées avec une sorte de sphéromètre, les poids étant placés sur une glace bien dressée. On calculait alors la perte de poids d'après le poids du décimètre cube d'air déterminé par Brisson.

Combien fut-il construit de kilogrammes-étalons, et à quelle époque?

([1]) Mlle Louise Fortin, fille aînée de Fortin, a pris la part la plus active à toutes les opérations de son père. C'est elle qui fit l'étalonnage de tous les poids provisoires. Elle a continué jusqu'à sa mort à vérifier les nombreux étalons fournis par la maison Fortin.

([2]) La pile de Charlemagne (50 marcs) est déposée aujourd'hui dans les collections du Conservatoire des Arts et Métiers.

Nous avons vu que Jannetti avait fabriqué quatre cylindres de platine destinés à devenir des kilogrammes étalons. Lors de la lecture du Rapport de Brisson, Legendre et Guyton de Morveau sur le travail de cet artiste, le 11 vendémiaire an X (3 octobre 1801), trois de ces kilogrammes avaient été étalonnés par Fortin; le quatrième avait été manqué, et rendu à Jannetti pour être retravaillé. Il est facile de suivre ensuite ces quatre kilogrammes.

Deux au moins avaient été terminés avant le 4 messidor an VII: c'est d'abord le kilogramme des Archives, c'est ensuite le kilogramme déposé à l'agence des Poids et Mesures près le Ministère de l'Intérieur, qui est devenu, le 22 mai 1848, le kilogramme du Conservatoire.

Le 30 mai 1804, Fortin apporte au Bureau les deux kilogrammes qui étaient restés en sa possession, dont l'un est parfaitement conforme à celui déposé au Corps législatif et l'autre un peu plus faible. Ces deux kilogrammes sont à l'Observatoire: l'un est le kilogramme étalon, l'autre est marqué — 00088. Lequel des deux représente le cylindre de platine retravaillé par Jannetti, et par conséquent le dernier travaillé par Fortin? Le procès-verbal de la comparaison faite le 18 nivôse an XIII, par les Commissaires du Bureau des Longitudes, nous apprend que le kilogramme étalon en platine, dont le Bureau est dépositaire, avait été récemment terminé par Fortin (*Base du système métrique*, t. III, p. 696).

Notre kilogramme n° 2, marqué — 00088, est donc le plus ancien et très probablement contemporain de celui des Archives. Quelle est la signification de l'inscription qu'il porte?

Sous le couvercle de la boîte qui le renferme se trouve une étiquette assez récente qui porte ces mots:

Kilogramme marqué 88000. Le poids de ce kilogramme de platine n'est rigoureusement exact que lorsqu'il est pesé dans

l'air. Il est donc trop faible de tout le poids de l'air qu'il déplace.

Mais, au-dessous de ce papier, j'en ai trouvé un autre plus ancien, rongé aux vers d'après le même dessin que le fond même de la boite et portant ces mots, d'une écriture qui paraît être celle d'Arago :

Le poids de ce kilogramme de platine n'est rigoureusement exact que lorsqu'il est pesé dans le vuide. Il est donc trop faible de tout le poids de l'air qu'il déplace.

Le changement introduit dans la reproduction de l'étiquette d'Arago, *pesé dans l'air* au lieu de *pesé dans le vide*, est-il une erreur de copiste ou une modification raisonnée ? Je crois à une erreur, car les deux membres de phrase ne s'accordent pas : si la masse de platine ne représente le kilogramme que lorsqu'elle est pesée dans l'air, elle est en réalité trop lourde et non trop faible de tout le poids de l'air qu'elle déplace.

Mais le texte lui-même d'Arago ne nous apprend rien sur la signification de la marque — 000088 ou 880000 —. D'après ce texte, le kilogramme n° 2 ne serait exact que dans le vide; ce serait donc un kilogramme étalon tout comme le n° 1 ou le kilogramme des Archives.

Une note de M. Laugier, communiquée en mai 1870 à M. Delaunay, alors directeur de l'Observatoire, nous donne enfin la véritable équation de ce kilogramme ([1]).

Le kilogramme n° 2 de Fortin en platine, et marqué — 000088, fait équilibre dans l'air à une masse de laiton du poids de 1^{kg}. Il semble avoir été destiné à étalonner des kilogrammes en laiton.

La différence entre les kilogrammes en platine n° 1 et n° 2, pe-

[1] Voir aussi une Note de M. Tresca présentée à la Section française de la Commission internationale du mètre, le 23 mai 1870. M. Tresca n'a eu connaissance que de l'étiquette supérieure, qui reproduit inexactement celle d'Arago.

sés dans l'air, devrait être $91^{mg},6$, c'est-à-dire que l'on aurait à 0° :

$$n^o\ 2 = n^o\ 1 - 91^{mg},6.$$

Le n° 1 est conforme au kilogramme A des Archives; on a

$$n^o\ 1 = A - 0^{mg},13 \quad \text{dans le vide.}$$

Cylindre.	Kilogramme en laiton de l'Observatoire.		Kilogrammes en platine n° 1.		Kilogrammes en platine n° 2.	
Rayon......	$2^{cm},6926$	à 8°, 5?	$1^{cm},9738$	à 20°, 1	$2^{cm},0115$	à 15°,
Hauteur....	$5^{cm},3504$		$3^{cm},9676$		$4^{cm},0426$	
Volume à 0°..	$121^{cmc},8098$		$48^{cmc},5355$		$51^{cmc},3461$	

KILOGRAMME DES ARCHIVES.

Rayon du cylindre..........	$1^{cm},9742$	à 20°, 1
Hauteur du cylindre.........	$3^{cm},9776$	
Volume du cylindre à 0°......	$48^{cmc},6776$	

La différence des poids, $91^{mg},6$, qui devrait exister, d'après Laugier, entre les kilogrammes n° 1 et n° 2, a été calculée avec les volumes des cylindres et avec le poids spécifique de l'air admis aujourd'hui. Il faudrait employer dans ce calcul les coefficients admis en 1800 pour les poids spécifiques du platine, du cuivre et de l'air. Ce calcul est tout fait, comme l'a remarqué M. Tresca, dans le Rapport de Van Swinden sur les bases du système métrique (*Base du système métrique,* t. III, p. 645). On y lit que, si une masse de platine est plus pesante dans l'air de $1\frac{2}{3}$ grain ou $88^{mg},4$ que un kilogramme en laiton, l'équilibre de ces deux poids se trouve rétabli dans le vide. Et inversement une masse de platine fera équilibre dans l'air à une masse de laiton pesant 1^{kg} dans le vide, si son poids réel dans le vide est 1^{kg} diminué de $88^{mg},4$.

Le nombre 88^{mg}, ou $0^{kg},000088$, est donc bien la différence, calculée avec les coefficients du temps, qui devait exister entre le poids du kilogramme étalon et le poids

d'une masse de platine destinée à faire équilibre dans l'air à un kilogramme vrai en laiton, par conséquent destinée, comme le dit Laugier, à étalonner dans l'air des kilogrammes en laiton.

Notre kilogramme n° 2 est donc un outil créé par Fortin et très probablement employé par lui dans la fabrication des nombreux kilogrammes en laiton qui ont été faits en même temps que le kilogramme des Archives.

L'Observatoire possède un semblable kilogramme en laiton, mais il est doré, ce qui me porte à lui attribuer une origine plus récente. Il a été comparé en 1850, au mois de décembre, au kilogramme n° 1 de l'Observatoire par Mathieu, Regnault et Laugier. Voici les résultats de cette opération, extraits du procès-verbal de la séance tenue le 13 novembre 1861 par le Bureau des Longitudes.

Volume du kilogramme en laiton.

Rayon de la base supérieure........	2,69135 cm
Rayon de la base inférieure........	2,6939
Hauteur du cylindre.............	5,3504
Volume conclu...................	121^{cmc},86756

Équation du kilogramme dans le vide.

Kilog. en laiton = kilog. n° 1 — 4^{mg},05.

Revenons maintenant à notre kilogramme en platine n° 1.

Manqué une première fois par Fortin, retravaillé par Jannetti, il ne fut terminé qu'en 1804. C'est donc bien à cet étalon que se rapporte tout ce que dit, dans la *Connaissance des Temps* de 1808, un article dont j'ai déjà parlé à propos du mètre et qui n'a pas peu contribué à jeter l'incertitude sur l'histoire de nos étalons de mesure.

La comparaison du nouveau kilogramme avec celui des Archives fut faite le 18 nivôse an XIII (8 janvier 1805),

en présence de M. Pierre Belleyme, chef du Bureau topographique, par Lefèvre-Gineau, Delambre, Prony, Burckhardt et Nicolas Fortin.

Le résultat de la comparaison a été que le kilogramme du Bureau des Longitudes diffère en plus de celui qui est déposé aux Archives nationales d'une quantité moindre que le milligramme, c'est-à-dire que la millionième partie du kilogramme, quantité dont nous n'avons pu, malgré la grande exactitude de la balance dont nous nous sommes servis, assigner la valeur absolue. Cette balance est la même que celle avec laquelle la Commission des Poids et Mesures a fait toutes les pesées relatives au kilogramme étalon.

Une deuxième comparaison des deux poids fut faite en 1812 par Delambre, Legendre, Burckhardt, Biot et Arago : ils trouvèrent le kilogramme de l'Observatoire plus lourd que celui des Archives, et estimèrent que la différence était comprise entre 5^{mg} et 8^{mg}.

Le 7 avril 1824, le Bureau charge une Commission, composée de Prony, Biot, Mathieu et Arago, de comparer à nouveau le kilogramme de l'Observatoire avec celui des Archives. Je n'ai pas trouvé les résultats de cette opération. Le 18 janvier 1826, Prony, Biot et Mathieu annoncent qu'ils procéderont, le vendredi suivant, à la comparaison des étalons. Le seul résultat connu est relatif au mètre : j'ai transcrit en son lieu la Note de Biot à ce sujet.

Enfin, en 1837, à l'occasion des comparaisons que M. Steinheil fait aux Archives avec l'étalon du mètre, le Bureau, sur la proposition d'Arago, charge quatre de ses membres, Arago, Mathieu, Gambey et Savary, de vérifier les deux étalons du mètre et du kilogramme de l'Observatoire sur ceux des Archives.

Le 31 mai, Arago rend compte de la comparaison qu'il a faite hier du kilogramme de l'Observatoire avec celui des Archives; il a trouvé le kilogramme de l'Observatoire plus

pesant que l'étalon de 5^{mg}. M. Gambey, dans une série de comparaisons faites avec M. Steinheil, a trouvé cette différence de $4^{mg},7$.

Ainsi notre kilogramme, égal à moins de 1^{mg} à celui des Archives d'après les opérations de 1805, était en réalité plus lourd de près de 5^{mg}. Cette différence paraît avoir préoccupé beaucoup le Bureau des Longitudes, et, en 1844, on prit la résolution de constater de nouveau cette différence et de la faire disparaître si elle était réelle. Une Commission, composée d'Arago, Gambey, Laugier et Mauvais, fut chargée, dans la séance du 11 septembre 1844, de procéder à l'exécution d'un mètre à traits en platine et de *rendre le kilogramme de l'Observatoire exactement égal à l'étalon des Archives.*

Il ne m'appartient pas de me faire juge de l'opportunité d'une pareille entreprise. Je crois que la pénurie d'argent dans laquelle se trouvaient les savants dans la première moitié du siècle les a forcés souvent à des opérations et à des sacrifices qu'ils auraient certainement repoussés, s'ils avaient pu disposer de budgets comparables à ceux que la munificence de l'État met si aisément aujourd'hui à la disposition de leurs successeurs. Le Bureau des Longitudes n'aurait pas fait couper en deux la règle du pendule de Borda, il n'aurait pas retouché son kilogramme étalon, s'il avait eu les moyens pécuniaires de faire construire une seconde règle et un nouveau kilogramme. Tout au plus pourrait-on reprocher à Arago et à ses collaborateurs de n'avoir pas donné une plus grande publicité à l'opération qu'ils ont cru devoir exécuter, et de l'avoir laissé ignorer, pendant un temps assez long, aux savants qu'elle intéressait directement.

Je transcris en entier le procès-verbal de la retouche de notre kilogramme.

COMPARAISON DES KILOGRAMMES EN PLATINE.

1° On mesure les dimensions du kilogramme des Archives avec un instrument construit par M. Gambey.

Point de contact ou zéro de l'instrument.	13^mm^,81 13,815 13,813	Moy. 13^mm^,813

Diamètre du kilogramme.

Diamètre supérieur du kilogramme	»	53^mm^,263
Diamètre du milieu de la hauteur.....	53^mm^,34 53,33	53,335
Diamètre pris aux $\frac{2}{3}$ de la hauteur.....	53,31 53,31	53,310
Diamètre inférieur du kilogramme....	»	53,296

Hauteur du kilogramme.

Hauteur prise en différents points de la circonférence de la base...	0°	53^mm^,58	53^mm^,593
	90	53,58	
	180	53,635	
	270	53,576	

Résumé.

Diamètre moyen du kilogramme des Archives.....	39^mm^,484
Hauteur moyenne du kilogramme des Archives....	39^mm^,776

2° On mesure les dimensions du kilogramme de l'Observatoire avec le même instrument.

Diamètre supérieur du kilogramme à	0°	53^mm^,29	53^mm^,293
	90	53,295	
	180	53,29	
	270	53,295	

Diamètre du milieu de la hauteur à	0°	53^{mm},284	53^{mm},281
	90	53,280	
	180	53,280	
	270	53,280	
Diamètre inférieur du kilogramme à	0	53,306	53,304
	90	53,305	
	180	53,305	
	270	53,300	
Contact ou zéro de l'instrument....		13,820	13,820
		13,820	
Moyenne pour le contact.........			13,817
Hauteur du kilogramme..........	0°	53,53	53,497
	90	53,475	
	180	53,493	
	270	53,489	
Hauteur prise au milieu de la base..	»	53,49	53,490
	»	53,49	

Résumé.

Diamètre moyen du kilogramme de l'Observatoire. 39^{mm},476
Hauteur moyenne du kilogramme de l'Observatoire. 39^{mm},676

Thermomètre.... 20°,1.

Comparaison du kilogramme de l'Observatoire et du kilogramme des Archives.

1° On place les deux kilogrammes près de la balance; ils y séjournent pendant quelque temps. Un thermomètre placé dans la cage de la balance marque 20°,3. Baromètre, 766^{mm},30; thermomètre du baromètre, 20°,3.

2° On fait équilibre au kilogramme des Archives avec des poids en cuivre, et l'on s'assure à plusieurs reprises que l'équilibre est bien établi.

3° On substitue le kilogramme de l'Observatoire à celui des Archives : l'index de la balance pointe au-dessus du zéro de l'échelle. Le kilogramme de l'Observatoire est donc trop lourd.

4° On ajoute du côté des poids en cuivre successivement 4^{mg} et $4^{mg},5$: on constate que l'excès du kilogramme de l'Observatoire sur le kilogramme des Archives est compris entre ces deux quantités (4^{mg} et $4^{mg},5$).

5° On replace le kilogramme des Archives après avoir ôté les $4^{mg},5$: on retrouve sensiblement l'équilibre.

Le thermomètre placé dans la cage de la balance marque 20°,6.

Aux Archives, le 14 septembre 1844.

AUX ARCHIVES, SUITE DE LA COMPARAISON DES KILOGRAMMES, LE 17 SEPTEMBRE 1844.

1° Le kilogramme en platine de l'Observatoire étant plus lourd que le kilogramme des Archives, M. Gambey l'use à différentes reprises en le frottant légèrement sur une pierre douce.

2° On fait l'équilibre du kilogramme des Archives par des poids en cuivre. La position de l'index est $-0^{p},25$, moyenne de vingt observations.

3° On substitue le kilogramme de l'Observatoire au kilogramme des Archives. La position de l'index est $-0^{p},19$, moyenne de vingt-deux observations.

4° L'index pointe donc plus haut de $0^{p},06$ lorsque le kilogramme de l'Observatoire est dans le plateau de la balance; il est donc encore plus lourd que le kilogramme des Archives.

Sensibilité de la balance; mesure des parties de l'échelle.

5° Le kilogramme de l'Observatoire étant sur le plateau et faisant équilibre à la tare, si l'on ajoute 5^{mg} du côté de la tare, l'index descend sur l'échelle de $3^{p},10$. Donc, 1^{mg} correspond à $0^{p},62$ et $0^{p},06$ correspond à $0^{mg},10$ (1). Ainsi le kilogramme de l'Observatoire reste plus lourd que le kilogramme des Archives de $0^{mg},10$.

Thermomètre de la cage........	20°,5
Baromètre....................	757^{mm}
Thermomètre du baromètre.....	21°,0

(1) Le texte porte $0^{mgr},04$.

AUX ARCHIVES DU ROYAUME, LE 23 NOVEMBRE 1844. — NOUVELLE COMPARAISON DU KILOGRAMME DE L'OBSERVATOIRE ET DU KILOGRAMME DES ARCHIVES.

La balance de M. Gambey a été rendue beaucoup plus sensible.

Température de la cage, 10°,1.

Baromètre, 763mm,52; thermomètre du baromètre, 9°,8.

On fait la tare; le kilogramme des Archives étant dans le plateau de la balance, l'index pointe trop haut de

	p	Observations.
	— 0,77	6
	— 1,65	2
	+ 1,42	6
	— 2,75	2
Moyenne......	— 0,30	16

Le kilogramme de l'Observatoire étant substitué au kilogramme des Archives, l'index pointe trop haut de

	p	Observations.
	+ 1,34	
	+ 0,56	3
	+ 0,60	6
	— 1,64	5
	— 2,62	2
Moyenne......	0,00	22

Ainsi, en moyenne, le kilogramme de l'Observatoire fait monter l'index de la balance de 0p,30; il est donc plus lourd que le kilogramme des Archives.

Mesure des parties de l'échelle.

Kilogramme des Archives.	Index.
	p
On ajoute un milligramme à la tare.........	+ 7,04
Sans le milligramme......................	— 0,30
Un milligramme correspond à.............	+ 7,34

Kilogramme de l'Observatoire.	Index.
On ajoute un milligramme à la tare.........	+ $8^{p},35$
Sans le milligramme.....................	0,00
Un milligramme correspond à.............	+ 8,35

En moyenne, un milligramme vaut $7^{p},84$; d'où $0^{p},30$ valent $0^{mg},04$. Ainsi le kilogramme de l'Observatoire reste plus lourd que le kilogramme des Archives de $0^{mg},04$.

Thermomètre de la cage............	$10^{o},3$
Baromètre........................	$763^{mm},20$
Thermomètre du baromètre..........	$9^{o},6$

Les procès-verbaux que je viens de transcrire restèrent enfouis dans les archives du Bureau des Longitudes; et lorsqu'en 1859 MM. Regnault, Morin et Brix, chargés de comparer le kilogramme en platine du gouvernement prussien avec celui des Archives, demandèrent le poids étalon de l'Observatoire à Le Verrier, celui-ci ne put les avertir du changement qu'avait subi cet étalon. De là des divergences qui étonnèrent les membres de la Commission et qui ne furent écartées que par une Note lue par M. Laugier au Bureau des Longitudes, dans sa séance du 16 novembre 1861. En raison de son importance, je mets ce document tout entier sous les yeux du lecteur.

« 6 novembre 1861. — M. Laugier lit la Note suivante, concernant les comparaisons qui ont été faites en 1812 et 1844 du kilogramme en platine de l'Observatoire au kilogramme des Archives, par ordre du Bureau des Longitudes.

Dans le Rapport sur les opérations de la Commission chargée en 1859 de rendre le kilogramme en platine du Gouvernement prussien égal au kilogramme prototype des Archives impériales, Rapport qui a été adressé récemment au Bureau des Longitudes par M. le Ministre de l'Instruction publique, on lit un passage relatif

au kilogramme de l'Observatoire qui prouve que la Commission de 1859 n'avait pas connaissance des comparaisons qui avaient été faites du kilogramme en platine de l'Observatoire avec le kilogramme des Archives postérieurement à l'année 1812. Il convient donc de rappeler que, dans la séance du 11 septembre 1844, le Bureau des Longitudes a nommé une commission composée de MM. Arago, Gambey, Mauvais et Laugier, chargée de rendre le kilogramme en platine de l'Observatoire égal au kilogramme des Archives. Cette commission a présenté au Bureau un Rapport dans lequel sont consignés tous les détails des opérations et des comparaisons qu'elle a faites; il est inséré au procès-verbal de la séance du 18 septembre 1844. En discutant les nombres obtenus par la Commission du Bureau, on arrive aux résultats suivants : 1° A la date du 18 septembre 1844, le kilogramme en platine de l'Observatoire est plus lourd que le kilogramme des Archives; la différence des poids est de $4^{mg},07$ (1). En désignant, conformément aux notations de la Commission du kilogramme prussien, par K^{ob} et K^{arch} les poids dans le vide du kilogramme de l'Observatoire et de celui des Archives, on a donc pour cette époque l'équation du kilogramme de l'Observatoire : $K^{ob} = K^{arch} + 4^{mg},07$. 2° Après cette comparaison, M. Gambey diminua le poids du kilogramme de l'Observatoire en le frottant sur une pierre douce en présence des membres de la Commission; on fit ensuite de nouvelles comparaisons, d'où il résulte que le kilogramme de l'Observatoire est plus léger que le kilogramme des Archives : la différence des poids dans le vide est de $0^{mg},13$. On a donc pour l'équation actuelle du kilogramme en platine de l'Observatoire $K^{ob} = K^{arch} - 0^{mg},13$.

La balance employée par la Commission était une excellente balance de Gambey appartenant à l'Observatoire, à l'aide de laquelle on pouvait évaluer une petite fraction de milligramme. La Commission du kilogramme prussien a obtenu de son côté, pour l'équation de ce même kilogramme en platine de l'Observatoire de Paris, l'équation suivante $K^{ob} = K^{arch} - 0^{mg},28$.

L'accord des deux résultats est une preuve manifeste de leur exactitude. Quant à la différence de $4^{mg},07$ trouvée par la Commission de 1844 avant la correction faite en sa présence par

(1) Le procès-verbal dit que l'excès est compris entre 4^{mg} et $4^{mg},5$.

M. Gambey, elle s'accorde à très peu près avec deux observations faites en mars 1837 par M. Arago et par M. Steinheil, observations d'après lesquelles le kilogramme de l'Observatoire est trop lourd de $4^{mg},62$. Cet excès du kilogramme de l'Observatoire sur celui des Archives avait été constaté en 1812 par une Commission du Bureau des Longitudes, composée de MM. Delambre, Legendre, Burckhardt, Biot et Arago; seulement, la balance employée n'étant pas assez sensible, cette Commission n'a pu déterminer exactement la différence, qu'elle estimait devoir être comprise entre 5^{mg} et 8^{mg}.

MM. Regnault, Morin et Brix qui composaient en 1859 et 1860 la Commission du kilogramme prussien, ne connaissaient que le résultat obtenu en 1812; ils ignoraient les comparaisons faites en 1844 et 1837, ainsi que la correction apportée au kilogramme de l'Observatoire en 1844 par la Commission du Bureau des Longitudes. Ayant trouvé par leurs propres observations que ce kilogramme, que la Commission de 1812 faisait trop lourd de 5^{mg} à 8^{mg}, était en réalité à très peu près égal au kilogramme des Archives, ils ont cru à une erreur commise en 1812. On voit au contraire par ce qui précède que le résultat obtenu par la Commission de 1812 avec une balance de Fortin qui trébuchait pour une surcharge de 2^{mg} était assez approché de la vérité, que la contradiction n'est qu'apparente et qu'elle est due à la correction subie en 1844 par le kilogramme de l'Observatoire.

La Commission de 1859 avait principalement pour mission de rendre le kilogramme en platine du Gouvernement prussien égal au kilogramme prototype des Archives impériales. Ce kilogramme prussien avait été comparé en 1817 par MM. Arago et de Humboldt au *kilogramme des Archives*, et, d'après le procès-verbal des opérations, il avait été trouvé sensiblement de même poids. La balance dont on s'était servi alors était précisément la balance de Fortin employée par la Commission de 1812, balance dont la sensibilité ne permettait pas d'évaluer au delà de 2^{mg}. Or, lorsque la Commission de 1859 effectua la comparaison des deux kilogrammes, au lieu de l'égalité trouvée en 1817, elle constata une différence de 12^{mg}. Le kilogramme prussien est plus léger de 12^{mg} que le kilogramme des Archives; et comme, d'après le sou-

venir de M. de Humboldt consulté à ce sujet par M. Brix, le kilogramme prussien avait été comparé non au kilogramme des Archives, comme le dit expressément le Rapport de 1817, mais au kilogramme de l'Observatoire, la Commission de 1859 rejeta l'erreur de 12^{mg} sur l'ignorance où l'on aurait été en 1817 de la véritable équation de ce dernier kilogramme. Mais, indépendamment de ce qu'elle contredit les termes formels du Rapport de 1817, cette explication ne paraît pas admissible en présence des détails qui viennent d'être donnés d'un autre côté. Malgré le peu de sensibilité de la balance employée en 1817 par MM. Arago et Humboldt, il n'est pas possible d'attribuer à leur opération une erreur aussi considérable; et peut-être serait-il plus naturel d'admettre que, dans l'intervalle de 1817 à 1859, le kilogramme prussien n'est pas resté identique à lui-même.

Quelle que soit la cause de cette différence de 12^{mg}, elle n'intéresse qu'indirectement le Bureau. Ce qu'il importait de constater et ce qui ressort effectivement des faits consignés dans cette Note, c'est qu'en 1812 comme en 1844 les Commissions du Bureau ont déterminé la différence entre le kilogramme de l'Observatoire et celui des Archives avec toute l'exactitude que comportaient aux deux époques les moyens de mesure.

Cette Note de M. Laugier présente une divergence notable avec les résultats inscrits au procès-verbal de 1844. Tandis que la conclusion de celui-ci est que le kilogramme de l'Observatoire reste *plus lourd* de $0^{mg},04$ que celui des Archives, Laugier, membre de la Commission de 1844, affirme en 1861 et répète en plusieurs autres occasions que l'équation de notre kilogramme est

$$\text{kilogr. de l'Observatoire} = \text{kilogr. des Archives} - 0^{mg},13,$$

ou que le premier est *plus léger* que le second de $0^{mg},13$.

J'ignore l'origine de cette divergence, et je me hâte d'ajouter qu'elle n'offre aujourd'hui qu'un intérêt secondaire, après les comparaisons nombreuses qui viennent d'être faites entre nos divers étalons de poids par MM. Broch, Stas et H. Sainte-Claire Deville, tant à l'École

Normale qu'à l'Observatoire, et dont les résultats seront sans doute prochainement publiés.

CONCLUSIONS.

Les documents historiques que j'ai fait connaître dans ce Mémoire, et l'examen des étalons et appareils qui composent la collection de l'Observatoire, me permettent de poser les conclusions suivantes :

1° Les toises du Pérou et du Nord existent à l'Observatoire, avec des caractères irrécusables d'authenticité et dans un état de conservation qui permet de les considérer comme identiques à ce qu'elles étaient à l'époque même de leur construction.

2° La grande règle de cuivre de l'Observatoire est certainement celle sur laquelle Borda, Brisson et Lavoisier, puis plus tard les Commissaires de l'an VII, ont fait toutes les comparaisons des règles de base entre elles, avec les toises du Pérou et du Nord, et avec le mètre provisoire et le mètre définitif. Cette règle porte, de plus, le comparateur de Lenoir, que le Bureau des Longitudes y fit adapter vers 1804, et le comparateur de Fortin employé par Biot dans ses expériences du pendule.

3° Des quatre règles bimétalliques de Borda et Lavoisier, qui ont servi à la mesure des bases de Melun et de Perpignan, trois sont dans un état de conservation parfait; le n° 2 a subi en 1823 un accident qui a diminué sa longueur de $0^{mm},015$.

Ces règles ont encore leurs trépieds en fer à vis calantes. Les niveaux de pente et les socles en bois ont disparu depuis 1854.

4° La règle bimétallique du pendule de Borda et Cassini a été coupée en deux en 1806, pour la construction d'une règle plus courte qui devait servir aux nouvelles expériences de Biot et Arago et qui ne paraît pas avoir été employée. Les morceaux en ont disparu.

5° Le mètre en platine, à bouts, de l'Observatoire a été fait, comme le prototype des Archives et le mètre du Conservatoire, avec une des quatre barres forgées par Jannetti. Étalonné une première fois par la Commission de l'an VII, en même temps que les deux autres, il fut ajusté de nouveau, en ventôse de l'an VIII, par une Commission de l'Institut, sur un des mètres en fer et devint le *Mètre de l'Institut*. Transporté à l'Observatoire le 26 brumaire an XII (16 nov. 1803), avec les autres étalons et comparateurs de l'Institut, il a été pour la première fois comparé officiellement et directement au mètre des Archives le 26 janvier 1806.

Le mètre en fer est l'un des douze qui furent construits à l'origine par Lenoir.

6° Le double mètre en fer a été construit en 1799 par Lenoir, pour le Bureau des Longitudes.

7° Le mètre à traits de l'Observatoire a été construit par Gambey, en 1844.

8° L'Observatoire possède le cylindre qui a servi à la détermination du poids du décimètre cube d'eau, ainsi que le comparateur et les règles construits par Fortin pour vérifier les dimensions de ce cylindre.

9° Les deux kilogrammes en platine de l'Observatoire, avec celui des Archives et celui du Conservatoire des Arts et Métiers, représentent les quatre cylindres de platine fournis par Jannetti à Fortin. Le kilogramme n° 2 de l'Observatoire, marqué — 000088, est plus faible que le kilogramme vrai de 88^{mg}, et servait à étalonner, dans l'air, des kilogrammes absolus en laiton. Il est aujourd'hui tel qu'il est sorti des mains de Fortin.

Le kilogramme n° 1 n'a été terminé par Fortin qu'en 1804. Primitivement un peu plus lourd que le kilogramme des Archives, il a été retouché par Gambey le 17 septembre 1844, et rendu à très peu près égal à l'étalon prototype.

10° Enfin notre kilogramme en laiton doré paraît postérieur à la fabrication des étalons prototypes.

Il manquait à la collection de l'Observatoire les balances qui ont servi aux pesées du cylindre de Lefèvre-Gineau dans l'air et dans l'eau, et à l'étalonnage des kilogrammes prototypes. Cette lacune vient d'être comblée par la générosité de MM. Fortin-Hermann qui avaient conservé, avec un soin pieux, les balances de leur illustre aïeul, et qui ont bien voulu, sur ma demande, en faire don à l'Observatoire.

FORMES VIBRATOIRES DES SURFACES LIQUIDES CIRCULAIRES;

PAR M. C. DECHARME.

Aux formes vibratoires des bulles de liquide glycérique d'un précédent Mémoire (1), j'ai ajouté, comme complément, une Note relative aux formes vibratoires des *boules d'eau* qu'on obtient en remplissant de ce liquide des ballons en caoutchouc. Pour les pellicules circulaires (2), l'expérience correspondante consiste à faire vibrer les *surfaces liquides circulaires*, en employant le même moyen que pour les pellicules, c'est-à-dire une lame vibrante munie d'un petit appendice plongeur.

J'ai déjà indiqué précédemment (3) une relation entre les internodales des pellicules savonneuses et celles des surfaces liquides circulaires pour une même vitesse de l'excitateur.

De nouvelles expériences que j'ai faites dans cette direc-

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 5e série, t. XVIII, p. 398; novembre 1879.

(2) *Ibid.*, 5e série, t. XXII, p. 302; mars 1881.

(3) *Ibid.*, mars 1881, p. 339.

tion m'ont conduit à quelques autres résultats nouveaux, que je crois devoir exposer pour compléter mes recherches précédentes.

Mon but est de vérifier si les lois des formes vibratoires des pellicules circulaires sont applicables ou non aux surfaces liquides placées dans les mêmes conditions expérimentales.

Pour se rendre compte de la formation des nodales ou ondes fixes sur les liquides, il convient d'examiner d'abord la marche des ondes que l'on produit à leur surface.

Chacun sait que, quand on laisse tomber une pierre dans une eau tranquille et de quelque étendue, un bassin par exemple, on voit se produire autour du point frappé une onde circulaire dont le diamètre va sans cesse en augmentant et d'un mouvement uniforme, jusqu'à ce que la crête de cette onde échappe aux regards par sa faible élévation au-dessus de la surface.

Pour évaluer d'abord approximativement la vitesse de cette onde, l'espace, ou plutôt la longueur du rayon, qu'elle parcourt en une seconde, le moyen naturellement indiqué consiste à jeter une pierre sur le bord d'une pièce d'eau tranquille, à suivre l'onde dans son développement et à mesurer sur le bord du bassin ou du canal (présentant par hypothèse une ligne droite) le chemin qu'elle a parcouru en une ou deux secondes. On trouvera, par cette mesure grossièrement approximative, $0^m,25$ à $0^m,30$.

Mais si l'on veut mesurer avec exactitude cette vitesse, on se trouve en présence d'une difficulté dont je vais indiquer la cause.

Le choc de la pierre sur l'eau donne lieu, non pas à une onde simple, comme on pourrait le croire, mais à des ondes concentriques assez nombreuses et très rapprochées les unes des autres; et cela se comprend, car il n'y a pas choc unique, instantané, mais bien série de chocs des différents points de la pierre contre le liquide environ-

nant, au moment où ils rencontrent successivement la surface liquide. Le maximum d'effet est produit par l'ensemble des points qui forment la plus large section horizontale de la pierre dans la position où elle traverse la surface liquide. Les ondes produites ainsi successivement sont assez rapprochées les unes des autres, et c'est leur ensemble, ou au moins l'onde la plus forte, qui donne lieu à la crête que l'on suit du regard.

L'expérience faite avec un corps de forme conique, lesté de manière qu'il pénètre par sa pointe dans le liquide, justifie cette explication.

D'après cela, que doit-on entendre par vitesse de l'onde liquide superficielle? On éprouve ici un embarras analogue à celui qui se présente lorsqu'on veut définir la vitesse du courant électrique sur des conducteurs métalliques.

On sait que la marche du flux électrique présente, comme celle du flux calorifique [1], une *période variable* d'accroissement avant d'arriver à un état de tension maximum définitif, et c'est la durée de l'établissement de cette phase variable, depuis son origine jusqu'à l'état permanent, que l'on nomme *vitesse de l'électricité*.

Dans le phénomène qui nous occupe, il se passe quelque chose qui ne manque pas d'une certaine analogie avec le mouvement vibratoire ou ondulatoire qui produit la transmission de l'électricité.

Il faudrait donc, pour mesurer la vitesse en question, que l'onde fût simple ; et l'on conçoit qu'il ne peut en être ainsi qu'à la condition que l'ébranlement soit produit par le choc d'un point unique, à la surface du liquide.

On réalisera approximativement cet idéal par la chute d'un grain de plomb ou par l'emploi d'une tige de $0^{mm},001$ ou $0^{mm},002$ de diamètre, qui pénètre très peu dans le liquide ou qui en sort rapidement.

---

(1) C. DECHARME, *Vitesse du flux thermique dans une barre de fer* (*Mémoires de la Société académique de Maine-et-Loire*, t. XXXIV; 1876).

L'expérience en a été faite dans un bassin d'environ 1m de diamètre, contenant une couche d'eau de 0m,04 à 0m,05 d'épaisseur. Une règle métrique, partant du centre, était placée très près de la surface du liquide. Un métronome battant la seconde était disposé dans le voisinage. Au commencement d'une seconde, on laissait tomber le grain de plomb ou un petit caillou au centre du bassin : on suivait du regard la marche de l'onde et l'on notait la division (en centimètres) vers laquelle l'onde passait au bout d'une seconde. En répétant cette expérience un grand nombre de fois et dans différentes positions d'éclairement de l'onde, puis prenant la moyenne des observations, j'ai trouvé 0m,34. Telle serait donc la vitesse approximative de l'onde à la surface de l'eau. Nous verrons, par un autre moyen, que cette vitesse est la même pour le mercure et pour tous les liquides.

Si l'onde est composée et forte ([1]), on pourra évaluer la distance à laquelle s'est étendu le premier ébranlement au bout d'une seconde; on pourra voir aussi la distance parcourue par l'onde maxima, la seule qu'on observe ordinairement. Voici les résultats de quelques expériences faites dans ce but et dans les conditions précitées :

Distance à laquelle se fait ressentir le premier ébranlement, au bout d'une seconde	m 0,40
Vitesse de l'onde maxima	0,27
Distance des ondes qui composent l'onde multiple 0m,015 à	0,020
Vitesse de l'onde simple	0,34

Il ne sera pas sans intérêt de comparer cette vitesse de

([1]) Je ferai remarquer que, si le choc est violent, l'ébranlement se fait sentir plus rapidement au bout d'une seconde que quand le choc est faible. C'est un phénomène analogue à celui que M. Regnault a constaté dans l'air, lors de ses belles expériences sur la vitesse du son : le bruit d'un coup de pistolet se faisait ressentir plus tôt qu'un bruit ou qu'un son faible à la même distance.

l'onde superficielle à celle de l'onde sphérique, qui transmet le son à l'intérieur du liquide :

La première étant environ de.......	$0^{m},34$
La seconde....................	1433

On voit que celle-ci est environ 4000 fois plus grande que la première.

D'autre part, on sait que la vitesse du son dans l'air ou celle de l'onde sphérique dans l'atmosphère est d'environ 340^{m} à 15°, c'est-à-dire 1000 fois plus grande que la vitesse de l'onde à la surface de l'eau.

Dans tous les cas, le mouvement de l'onde est uniforme, ce que l'on a pu constater par l'expérience.

Nous n'avons pas à nous arrêter à la recherche du mouvement particulier des molécules liquides dans la phase de production d'une ondulation complète, c'est-à-dire dans l'intervalle compris entre deux bourrelets ou deux vals consécutifs déterminés par des chocs successifs équidistants, mouvement décrit par MM. Henri Étienne et Guillaume Weber (1).

Maintenant que nous connaissons la vitesse de l'onde superficielle, nous pouvons passer au mode de formation des nodales ou ondes fixes à la surface limitée d'un liquide. Il est évident que ces nodales ne peuvent résulter que de la rencontre de deux ondes marchant en sens contraire ; et comme la vitesse de propagation de l'onde superficielle est uniforme et constante, quelle que soit la rapidité de vibration de l'excitateur (2), on conçoit qu'il doive y avoir, pour un diamètre donné de la surface liquide, une vitesse vibratoire particulière du moteur, pour que les ondes contraires se rencontrent toujours aux mêmes points, c'est-à-dire pour qu'elles soient fixes, nettes et faciles à manifester pour une faible excitation de la tige vibrante.

(1) RADAU, *Acoustique* (*Bibliothèque des Merveilles*, p. 162).

(2) Mais il est évident que les ondes successives seront d'autant plus rapprochées que le mouvement du moteur sera plus rapide.

Ce qu'il s'agit donc de trouver, c'est la relation qui doit exister entre la vitesse de vibration de l'excitateur et le nombre des nodales, pour un diamètre déterminé de la surface liquide, ou, ce qui revient au même, entre le nombre de vibrations par seconde de la tige et la largeur des intervalles compris entre deux nodales consécutives.

Pour cela, analysons le phénomène de la marche des ondes dans un vase circulaire, en précisant le moment de la naissance de chaque onde, en la suivant dans sa marche, afin d'indiquer, de voir ou de calculer ses points de rencontre avec d'autres ondes, sur le rayon de la surface circulaire.

Si un *choc unique* est produit au centre, une onde s'y forme, son diamètre augmente uniformément jusqu'à atteindre celui du bord intérieur du vase : elle se réfléchit contre ce bord, revient en diminuant de diamètre jusqu'à ce qu'elle arrive au centre où elle subit une seconde réflexion, et ainsi de suite, sans changement de vitesse. Mais, à mesure que l'onde se propage, sa *crête* diminue de hauteur et finit bientôt par devenir imperceptible.

Si plusieurs ondes successives sont produites par un mouvement régulier de l'excitateur, le phénomène se complique et peut donner lieu, soit à des ondes confuses, soit à des nodales plus ou moins fixes, plus ou moins nettes.

Cherchons donc comment sont distribuées sur le rayon du cercle superficiel les nodales ou ondes fixes pour des vitesses connues de la tige vibrante.

Supposons d'abord, pour plus de simplicité, que le rayon de la surface circulaire du liquide soit égal à l'espace parcouru en une seconde par une onde produite au centre du cercle; cet espace est la *vitesse* de l'onde superficielle, vitesse qui pour l'eau est, comme nous l'avons vu, d'environ $0^m,34$. Admettons en outre que l'excitateur produise au centre de la surface liquide plusieurs chocs successifs à des intervalles égaux d'une seconde.

Dans cette double hypothèse où le rayon r du vase est

égal à la vitesse V de l'onde, et où le nombre de vibrations m de la tige est un par seconde, la première onde a déjà parcouru le rayon entier lorsque la deuxième onde part du centre o. Quand celle-ci est à $\frac{r}{2}$, la première y arrive en même temps, après réflexion contre le bord; ces deux ondes de sens contraires forment donc à cette distance une nodale. Il est d'ailleurs évident qu'il n'y a de rencontres possibles qu'en cet endroit, soit pour ces ondes, soit pour les suivantes. En effet, quand la première onde (réfléchie) revient au centre, la seconde (directe) arrive en r; ces ondes, ainsi que les suivantes, partant l'une de o, l'autre du bord, pour se rencontrer en $\frac{r}{2}$.

Ainsi, quand $r = V$ et $m = 1$, il y a une *nodale unique* à la moitié du rayon, à $\frac{r}{2}$, ce que montre le Tableau suivant :

$$r = V;\ m = 1.$$

TEMPS en secondes	POINTS OU SE TROUVENT LES ONDES aux temps correspondants.				OBSERVATIONS.
	1re onde.	2e onde.	3e onde.	4e onde.	
0	0				
$\frac{1}{2}$	$\frac{r}{2}$				
1	r	0			
$1\frac{1}{2}$	$-\frac{r}{2}$	$\frac{r}{2}$			1 nodale à $\frac{r}{2}$.
2	0	r	0		
$2\frac{1}{2}$	$\frac{r}{2}$	$-\frac{r}{2}$	$\frac{r}{2}$		
3	r	0	r	0	
$3\frac{1}{2}$	$-\frac{r}{2}$	$\frac{r}{2}$	$-\frac{r}{2}$	$\frac{r}{2}$	1 nodale à $\frac{r}{2}$.
4	0	r	0	r	
....	...	...	...	.	

En supposant toujours $r = V$, faisons successivement

$$m = 2, 3, 4, \ldots.$$

Soit donc $m = 2$. Cela signifie que la tige vibrante produit deux chocs ou fait deux vibrations doubles pendant que l'onde initiale parcourt le rayon r. Donc, quand cette première onde est en $\frac{r}{2}$, la deuxième naît à o; quand la première est arrivée à l'extrémité du rayon, la deuxième est $\frac{r}{2}$ la troisième nait à o). Les deux premières, l'une réfléchie, l'autre directe, se rencontrent donc à la moitié des distances r et $\frac{r}{2}$, c'est-à-dire à $\frac{3r}{4}$. Après une seconde réflexion à o, la première onde arrive en $\frac{r}{4}$, quand la deuxième y vient après une seule réflexion en r; la deuxième nodale a donc lieu en $\frac{r}{2}$, après deux réflexions de la première onde et une de la seconde, etc.

Ainsi, dans ce cas, il y a *trois* nodales situées à $\frac{3r}{4}$, $\frac{r}{4}$ et $\frac{2r}{4}$, ce que montre le Tableau suivant :

$r = V$; $m = 2$.

TEMPS en secondes	POINTS OU SE TROUVENT LES ONDES aux temps correspondants. Première période.				Deuxième période.				OBSERVATIONS.
	1re onde.	2e onde.	3e onne.	4e onde.	5e onde.	6e onde.	7e onde.	8e onde.	
0	0								
$\frac{1}{4}$	$\frac{r}{4}$								
$\frac{2}{4}$	$\frac{2r}{4}$	0							
$\frac{3}{4}$	$\frac{3r}{4}$	$\frac{r}{4}$							
1	r	$\frac{2r}{4}$	0						
$1\frac{1}{4}$	$-\frac{3r}{4}$	$\frac{3r}{4}$	$\frac{r}{4}$						
$1\frac{2}{4}$	$-\frac{2r}{4}$	r	$\frac{2r}{4}$	0					
$1\frac{3}{4}$	$-\frac{r}{4}$	$-\frac{3r}{4}$	$\frac{3r}{4}$	$\frac{r}{4}$					
2	0	$-\frac{2r}{4}$	r	$\frac{2r}{4}$	0				
$2\frac{1}{4}$	$\frac{r}{4}$	$-\frac{r}{4}$	$-\frac{3r}{4}$	$\frac{3r}{4}$	$\frac{r}{4}$				
$2\frac{2}{4}$	$\frac{2r}{4}$	0	$-\frac{2r}{4}$	r	$\frac{2r}{4}$	0			
$2\frac{3}{4}$	$\frac{3r}{4}$	$\frac{r}{4}$	$-\frac{r}{4}$	$-\frac{3r}{4}$	$\frac{3r}{4}$	$\frac{r}{4}$			
3	r	$\frac{2r}{4}$	0	$-\frac{2r}{4}$	r	$\frac{2r}{4}$	0		
$3\frac{1}{4}$	$-\frac{3r}{4}$	$\frac{3r}{4}$	$\frac{r}{4}$	$-\frac{r}{4}$	$-\frac{3r}{4}$	$\frac{3r}{4}$	$\frac{r}{4}$		
$3\frac{2}{4}$	$-\frac{2r}{4}$	r	$\frac{2r}{4}$	0	$-\frac{2r}{4}$	r	$\frac{2r}{4}$	0	1 nodale à ..... $\frac{2r}{4}$
$3\frac{3}{4}$	$-\frac{r}{4}$	$-\frac{3r}{4}$	$\frac{3r}{4}$	$\frac{r}{4}$	$-\frac{r}{4}$	$-\frac{3r}{4}$	$\frac{3r}{4}$	$\frac{r}{4}$	2 nodales à .... $\frac{r}{4}$ $\frac{3r}{4}$
4	0	$-\frac{2r}{4}$	r	$\frac{2r}{4}$	0	$-\frac{2r}{4}$	r	$\frac{2r}{4}$	1 nodale à..... $\frac{2r}{4}$

En définitive : 3 nodales à $\frac{r}{4}$, $\frac{2r}{4}$, $\frac{3r}{4}$.

$r = V;\ m = 3.$

TEMPS en secondes.	POINTS OÙ SE TROUVENT LES ONDES aux temps correspondants.						OBSERVATIONS.
	1re onde.	2e onde.	3e onde.	4e onde.	5e onde.	6e onde.	
0	0						
$\frac{1}{6}$	$\frac{r}{6}$						
$\frac{2}{6}$	$\frac{2r}{6}$	0					
$\frac{3}{6}$	$\frac{3r}{6}$	$\frac{r}{6}$					
$\frac{4}{6}$	$\frac{4r}{6}$	$\frac{2r}{6}$	0				
$\frac{5}{6}$	$\frac{5r}{6}$	$\frac{3r}{6}$	$\frac{r}{6}$				
1	r	$\frac{4r}{6}$	$\frac{2r}{6}$	0			
$1\frac{1}{6}$	$-\frac{5r}{6}$	$\frac{5r}{6}$	$\frac{3r}{6}$	$\frac{r}{6}$			
$1\frac{2}{6}$	$-\frac{4r}{6}$	r	$\frac{4r}{6}$	$\frac{2r}{6}$	0		
$1\frac{3}{6}$	$-\frac{3r}{6}$	$-\frac{5r}{6}$	$\frac{5r}{6}$	$\frac{3r}{6}$	$\frac{r}{6}$		
$1\frac{4}{6}$	$-\frac{2r}{6}$	$-\frac{4r}{6}$	r	$\frac{4r}{6}$	$\frac{2r}{6}$	0	
$1\frac{5}{6}$	$-\frac{r}{6}$	$-\frac{3r}{6}$	$-\frac{5r}{6}$	$\frac{5r}{6}$	$\frac{3r}{6}$	$\frac{r}{6}$	3 nodales à.... $\frac{r}{6}$
2	0	$-\frac{2r}{6}$	$-\frac{4r}{6}$	r	$\frac{4r}{6}$	$\frac{2r}{6}$	2 nodales à.... $\frac{2r}{6}$ $\frac{4r}{6}$
$2\frac{1}{6}$	$\frac{r}{6}$	$-\frac{r}{6}$	$-\frac{3r}{6}$	$-\frac{5r}{6}$	$\frac{5r}{6}$	$\frac{3r}{6}$	3 nodales à.... $\frac{r}{6}$ $\frac{3r}{6}$ $\frac{5r}{6}$
$2\frac{2}{6}$	$\frac{2r}{6}$	0	$-\frac{2r}{6}$	$-\frac{4r}{6}$	r	$\frac{4r}{6}$	2 nodales à.... $\frac{2r}{6}$ $\frac{4r}{6}$
$2\frac{3}{6}$	$\frac{3r}{6}$	$\frac{r}{6}$	$-\frac{r}{6}$	$-\frac{3r}{6}$	$-\frac{5r}{6}$	$\frac{5r}{6}$	3 nodales à.... $\frac{r}{6}$ $\frac{2r}{6}$ $\frac{5r}{6}$
$2\frac{4}{6}$	$\frac{4r}{6}$	$\frac{2r}{6}$	0	$-\frac{2r}{6}$	$-\frac{4r}{6}$	r	2 nodales à.... $\frac{2r}{6}$ $\frac{4r}{6}$
$2\frac{5}{6}$	$\frac{5r}{6}$	$\frac{3r}{6}$	$\frac{r}{6}$	$-\frac{r}{6}$	$-\frac{3r}{6}$	$-\frac{5r}{6}$	3 nodales à.... $\frac{r}{6}$ $\frac{2r}{6}$ $\frac{5r}{6}$
3	r	$\frac{4r}{0}$	$\frac{2r}{6}$	0	$-\frac{6}{2r}$	$-\frac{4r}{6}$	2 nodales à. .. $\frac{2r}{6}$ $\frac{4r}{6}$

Finalement : 5 nodales à $\frac{r}{6}, \frac{2r}{6}, \frac{3r}{6}, \frac{4r}{6}, \frac{5r}{6}$.

$r = V;\ m = 4.$

TEMPS en secondes.	POINTS OU SE TROUVENT LES ONDES aux temps correspondants.								OBSERVATIONS.
	1re onde.	2e onde.	3e onde.	4e onde.	5e onde.	6e onde.	7e onde.	8e onde.	
0	0								
$\frac{1}{8}$	$\frac{r}{8}$								
$\frac{2}{8}$	$\frac{2r}{8}$	0							
$\frac{3}{8}$	$\frac{3r}{8}$	$\frac{r}{8}$							
$\frac{4}{8}$	$\frac{4r}{8}$	$\frac{2r}{8}$	0						
$\frac{5}{8}$	$\frac{5r}{8}$	$\frac{3r}{8}$	$\frac{r}{8}$						
$\frac{6}{8}$	$\frac{6r}{r}$	$\frac{4r}{8}$	$\frac{2r}{8}$	0					
$\frac{7}{8}$	$\frac{7r}{8}$	$\frac{5r}{8}$	$\frac{3r}{8}$	$\frac{r}{8}$					
1	r	$\frac{6r}{8}$	$\frac{4r}{8}$	$\frac{2r}{8}$	0				
$1\frac{1}{8}$	$-\frac{7r}{8}$	$\frac{7r}{8}$	$\frac{5r}{8}$	$\frac{3r}{8}$	$\frac{r}{8}$				
$1\frac{2}{8}$	$-\frac{6r}{8}$	r	$\frac{6r}{8}$	$\frac{4r}{8}$	$\frac{2r}{8}$	0			
$1\frac{3}{8}$	$-\frac{5r}{8}$	$-\frac{7r}{8}$	$\frac{7r}{8}$	$\frac{5r}{8}$	$\frac{3r}{8}$	$\frac{r}{8}$			
$1\frac{4}{8}$	$-\frac{4r}{8}$	$-\frac{6r}{8}$	r	$\frac{6r}{8}$	$\frac{4r}{8}$	$\frac{2r}{8}$	0		
$1\frac{5}{8}$	$-\frac{3r}{8}$	$+\frac{5r}{8}$	$-\frac{7r}{8}$	$\frac{7r}{8}$	$\frac{5r}{8}$	$\frac{3r}{8}$	$\frac{r}{8}$		
$1\frac{6}{8}$	$-\frac{2r}{8}$	$-\frac{4r}{8}$	$-\frac{6r}{8}$	8	$\frac{6r}{8}$	$\frac{4r}{8}$	$\frac{2r}{8}$	0	3 nodales à $\frac{2r}{8}$ $\frac{4r}{8}$ $\frac{6r}{8}$
$1\frac{7}{8}$	$-\frac{r}{8}$	$-\frac{3r}{8}$	$-\frac{5r}{8}$	$-\frac{7r}{8}$	$\frac{7r}{8}$	$\frac{5r}{8}$	$\frac{3r}{8}$	$\frac{r}{8}$	4 nodales à $\frac{r}{8}$ $\frac{3r}{8}$ $\frac{5r}{8}$
2	0	$-\frac{2r}{8}$	$-\frac{4r}{8}$	$-\frac{6r}{8}$	r	$\frac{6r}{8}$	$\frac{4r}{8}$	$\frac{2r}{8}$	3 nodales à $\frac{2r}{8}$ $\frac{4r}{8}$ $\frac{6r}{8}$

En résumé : 7 nodales à $\frac{r}{8}$, $\frac{2r}{8}$, $\frac{3r}{8}$, $\frac{4r}{8}$, $\frac{5r}{8}$, $\frac{6r}{8}$, $\frac{7r}{8}$.

Nous pouvons maintenant généraliser :

Dans l'hypothèse où $r = \nu$, et pour

$m = 1$, on a... 1 nodale à $\frac{r}{2}$,

$m = 2$...... 3 nodales à $\frac{r}{4}, \frac{2r}{4}, \frac{3r}{4}$,

$m = 3$...... 5 » $\frac{r}{6}, \frac{2r}{6}, \frac{3r}{6}, \frac{4r}{6}, \frac{5r}{6}$,

$m = 4$ .. .. 7 » $\frac{r}{8}, \frac{2r}{8}, \frac{3r}{8}, \frac{4r}{8}, \frac{5r}{8}, \frac{6r}{8}, \frac{7r}{8}$,

....

$m = m$...... $(2m-1)$ » $\frac{r}{2m}, \frac{2r}{2m}, \frac{3r}{2m}, \ldots, \frac{(2m-2)r}{2m}, \frac{(2m-1)r}{2m}$,

Nous ne nous arrêtons pas aux hypothèses :

$$m = \frac{1}{2}, \frac{1}{4}, \frac{1}{6}, \frac{1}{8}, \ldots, \frac{1}{2m'}$$

(m' étant un nombre entier quelconque), car dans ces différents cas les ondes, soit directes, soit réfléchies, partant toutes, deux à deux, du centre au même moment, ne peuvent produire que des renforcements d'ondes, mais pas de nodales, puisque celles-ci ne résultent que de la rencontre d'ondes de sens contraires.

Les hypothèses $m = \frac{1}{3}, \frac{1}{5}, \frac{1}{7}, \ldots, \frac{1}{2m'-1}$ donnent lieu à une seule nodale à $\frac{r}{2}$, dans tous les cas.

D'ailleurs, ces circonstances ne sont pas applicables expérimentalement au phénomène qui nous occupe, car la vitesse vibratoire de la tige excitatrice sera toujours plus grande que celle de l'onde superficielle.

Le fait théorique devait néanmoins être mentionné dans le cas général du phénomène dont il est question.

Remarquons ici un fait qui explique le défaut de netteté

des nodales : c'est que deux ondes contraires qui par leur choc produisent une nodale ne sont jamais de même force, c'est-à-dire que leurs crêtes n'ont jamais la même hauteur, attendu que ces ondes sont toujours, l'une directe et l'autre réfléchie, ou la première ayant subi une réflexion de moins que la seconde; par conséquent, chacune d'elles est d'autant moins forte qu'elle a parcouru un plus long trajet. Il est vrai qu'alors la différence des hauteurs de crête devient elle-même de plus en plus faible.

Nous avons admis jusqu'à présent que $r = V$, c'est-à-dire que l'onde superficielle parcourt la longueur du rayon du vase en une seconde. Si l'on prend r quelconque et que l'on représente par t le temps que l'onde met à parcourir cette longueur, on n'aura qu'à remplacer, dans les Tableaux qui précèdent, le temps exprimé en secondes par le temps exprimé en fonction de t (t étant un nombre quelconque de secondes, entier ou fractionnaire).

Par suite, la question se trouve généralisée, comme le montre le Tableau ci-après.

Soient donc :

V la vitesse absolue, constante, de l'onde superficielle, indépendante du diamètre du vase, espace que l'onde parcourt en une seconde, soit directement, soit en subissant une ou plusieurs réflexions, vitesse trouvée égale à $0^{m},34$ environ;

r le rayon du cercle de la surface liquide;

t le temps que l'onde met à franchir ce rayon, dans tous les cas;

m le nombre de vibrations doubles que fait la tige excitatrice, ou le nombre de chocs produits par l'appendice plongeur sur la surface liquide dans le temps t;

on aura le Tableau suivant :

Pour $r = V$ et $t = 1''$	$m = 1 \ldots.$	1 nodale à	$\frac{r}{2}$,
Pour $r = \frac{V}{2}$ et $t = \frac{1}{2}$	$m = 2 \ldots.$	3 nodales à	$\frac{r}{4}$, $\frac{2r}{4}$, $\frac{3r}{4}$,
Pour $r = \frac{V}{3}$ et $t = \frac{1}{3}$	$m = 3 \ldots.$	5 »	$\frac{r}{6}$, $\frac{2r}{6}$, $\frac{3r}{6}$, $\frac{4r}{6}$, $\frac{5r}{6}$,
Pour $r = \frac{V}{4}$ et $t = \frac{1}{4}$	$m = 4 \ldots.$	7 »	$\frac{r}{8}$, $\frac{2r}{8}$, $\frac{3r}{8}$, $\frac{4r}{8}$, $\frac{5r}{8}$, $\frac{6r}{8}$, $\frac{7r}{8}$,
....	....	....	....,
Pour $r = \frac{V}{m}$ et $t = \frac{1}{m}$	$m = m \ldots.$	$(2m - 1)$	$\frac{r}{2m}$, $\frac{2r}{2m}$, $\frac{3r}{2m}$, $\frac{4r}{2m}$, ..., $\frac{(2m-2)r}{2m}$, $\frac{(2m-1)r}{2m}$.

On voit en outre, par ce Tableau, que si r n'est pas une fraction exacte de V, ou si m n'est pas un nombre entier, on aura des résultats intermédiaires aux précédents, plus ou moins complexes, qui se traduiront par des nodales plus ou moins nettes.

La première condition essentielle à réaliser, pour qu'il se forme des nodales fixes sur une surface liquide circulaire par le mode d'excitation employé dans nos expériences, c'est donc que l'onde superficielle parcoure la longueur du rayon pendant que la tige fait un nombre exact de vibrations; c'est-à-dire qu'il faut que m soit un nombre entier, quelconque d'ailleurs; condition qu'il sera toujours possible de remplir, car on peut toujours trouver une longueur de tige vibrante telle que le nombre de vibrations ou d'ondes produites, pendant le temps t que met une onde à parcourir le rayon, soit un nombre entier. On sera d'ailleurs averti de la réalisation de cette condition par la manifestation des nodales fixes et nettes, quel qu'en soit le nombre, ce qui dépend de la grandeur de m. Toutefois, il ne faut pas se dissimuler que cette circonstance est assez difficile à constater, surtout pour les vibrations un peu rapides.

Nous pouvons maintenant chercher la relation qui existe entre les internodales des liquides et les nombre de vibrations du moteur qui les produit.

Ces intervalles peuvent être déterminés de deux manières : 1° par le calcul, d'après les données et les relations précédentes; 2° par l'expérience directe, en les mesurant au compas sur la surface liquide en vibrations; ces deux procédés se serviront mutuellement de contrôle.

Avant de donner des exemples de ce contrôle et dans le but de déterminer la relation cherchée, il est nécessaire, pour éviter toute erreur d'appréciation, de parler d'un fait qui m'a embarrassé en jetant le trouble dans mes résultats d'expériences. Je crois devoir entrer, à cet égard, dans quelques explications.

L'emploi des tiges minces (ou plutôt des lames) d'acier de $0^m,0015$ d'épaisseur est justifié par l'amplitude des vibrations qu'elles produisent. La lenteur relative de leur mouvement oscillatoire est bien appropriée au genre d'expériences que nous réalisons. Mais ces lames ont un inconvénient grave : lorsqu'on les prend sur des longueurs dépassant $0^m,12$, il n'est plus possible d'évaluer exactement les sons véritablement fondamentaux qu'elles produisent. Cependant c'est ce mouvement vibratoire lent qui a été utilisé dans nos expériences. Comment trouver les nombres de vibrations correspondant à ces mouvements? Sans doute, la loi $\frac{n}{n'} = \frac{l'^2}{l^2}$ peut être invoquée en cette circonstance. Mais je l'ai dit ailleurs, il est très difficile de trouver des lames satisfaisant rigoureusement à cette loi; d'autre part, les harmoniques des lames ne correspondent pas à des longueurs simples. Il est préférable de s'en rapporter en cela à l'expérience.

J'ai donc cherché directement s'il existe une relation constante entre les nombres de vibrations de ces deux mouvements. Pour cela, j'ai pris des longueurs de lame vibrante variant de $0^m,08$ à $0^m,12$, capables de donner à la fois les deux sons les plus graves (le son fondamental et le premier harmonique); voici les résultats de ces expériences:

Sons fondamentaux perceptibles.	Premiers harmoniques.	Intervalles (en demi-tons).
Mi_2	Si_4	31
Ut_2	Sol_4	31
Sol_1	$Ré_4$	31
Mi_1 (1)	> Ut_4	32
$Ut^\sharp_1$	La_3	32

(1) Les deux derniers sons n'ont pu être appréciés aussi exactement que les précédents, à cause de leur gravité difficilement saisissable.

On voit qu'il y a, en général, un intervalle de 31 demitons (plus de deux octaves et demie) entre le son fondamental et le premier harmonique correspondant; de sorte que la connaissance de ce dernier permettra, dans tous les cas, de calculer l'autre.

A l'aide des données précédentes, j'ai pu faire les courbes, pour ainsi dire parallèles, des deux séries de nombres de vibrations correspondant aux notes suivantes :

Premier harmonique.	Son fondamental.
Ut$_4$	*Fa*$_1$
Ut$_2$	*Fa*$_{-2}$
La$_3$	*Ré*$_1$
La$_1$	*Ré*$_{-2}$
Sol$_3$	*Ut*$_1$
Sol$_1$	*Ut*$_{-2}$
Fa$_3$	*La*$_{-1}$
Fa$_1$	*La*$_{-3}$
Ré$_3$	*Sol*$_{-1}$
Ré$_1$	*Sol*$_{-3}$

Nous pouvons maintenant passer à la vérification de la concordance entre les résultats théoriques et ceux que l'expérience fournit directement.

Rappelons que V désigne la vitesse constante de l'onde à la surface du liquide; r le rayon de cette surface; t le temps que l'onde met à parcourir ce rayon; N le nombre des nodales; i l'intervalle constant entre deux nodales consécutives d'un même système; m le nombre de vibrations de la tige dans le temps t; n le nombre de vibrations de la tige en une seconde.

On a d'abord la relation

$$t = \frac{r}{V},$$

constante pour toutes les expériences faites avec le même diamètre de vase; ici $r = 0^m,0525$ et, si $V = 0^m,335$ à $0^m,345$, t sera égal à $0^s,15$ environ.

D'autre part, nous avons été conduits par nos expériences à la formule

$$N = 2m - 1.$$

D'ailleurs, on a évidemment

$$i = \frac{r}{N} \quad \text{et} \quad n = \frac{m}{t}.$$

De là on en déduit la relation finale

$$(a) \qquad n = \frac{r+i}{2ti} = \frac{52,5+i}{0,3i}.$$

Appliquons cette formule aux cas particuliers suivants :

1° L'expérience a donné

Pour Fa_{-2}...... $i = 4^{mm},3$
Fa_1....... $i = 1^{mm},03$

En mettant dans la formule (a) successivement chacune de ces valeurs, on trouve

$$n = 44^{vib},031 \quad \text{et} \quad n' = 176^{vib},236,$$

quantités qui ne diffèrent des valeurs théoriques

$$43^{vib},157 \quad \text{et} \quad 172^{vib},629$$

que de

$$0^{vib},874 \quad \text{et} \quad 0^{vib},607.$$

La concordance est, comme on le voit, aussi exacte qu'on peut le souhaiter dans de telles circonstances expérimentales.

Si l'on calculait directement i et i' avec la formule

$$i = \frac{r}{2tn - 1}$$

tirée des précédentes, on aurait

$$i = 4^{mm},04 \quad \text{et} \quad i' = 1^{mm},03.$$

L'erreur maxima n'est que de $0^{mm},026$.

2° On a encore par expérience pour

$$Ré_{-2} \ldots\ldots \quad i = 5^{mm},3$$

et pour

$$Ré_{1} \ldots\ldots \quad i' = 1^{mm},3$$

Substituant ces valeurs dans (a), on trouve

$n = 36^{vib},352$	au lieu de	$36^{vib},290$	»
$n' = 145^{vib},163$	»	$137^{vib},946$	(théorie)

3° De même pour

$$Ut_{-2} \ldots\ldots \quad i = 5^{mm},8$$
$$Ut_{1} \ldots\ldots \quad i' = 1^{mm},4$$

et

$n = 33^{vib},505$	au lieu de	$32^{vib},331$	»
$n' = 128^{vib},333$	»	$129^{vib},329$	(théorie)

dont les différences sont

$$-1^{vib},174 \quad \text{et} \quad +0^{vib},993.$$

Et ainsi des autres.

Or les nombres de vibrations correspondant aux notes Fa_{-2} et Fa_1 d'une part, Ut_{-2} et Ut_1 ou $Ré_{-2}$ et $Ré_1$ de l'autre sont entre eux dans le rapport de 1 à 4; tandis que les nombres qui représentent les valeurs des intervalles correspondants sont, au contraire, dans le rapport de

4 à 1; donc, en général, on a

$$\frac{i}{i'} = \frac{n'}{n};$$

c'est-à-dire que *les distances internodales sont inversement proportionnelles aux nombres de vibrations correspondants*; c'est ce que montre le Tableau suivant, qui résume toutes nos expériences sur ce point :

Rapports des internodales aux nombres de vibrations.

	Hauteur des sons.	Inter-nodales i.	Nombres de vibrations n.	Hauteur des sons.	Inter-nodales i'.	Nombres de vibrations n'.	$\frac{i}{i'}$.	$\frac{n'}{n}$.
Expérience......	Fa_{-2}	mm 4,25	vib 44,509	Fa_1	mm 1,04	vib 171,602	4,08	3,85
Théorie.........		4,04	43,157		1,03	172,629	3,92	4,00
Différence.......		+ 0,21	+ 1,352		+ 0,01	− 1,027	+ 0,16	− 0,15
Expérience......	Fa_{-2} (*)	4,25	44,509	Fa_1	1,05	170,000	4,04	3,82
Théorie.........		4,04	43,157		1,03	172,629	3,92	4
Différence.......		+ 0,21	+ 1,352		+ 0,02	− 2,629	+ 0,12	− 0,18
Expérience......	Fa_{-2} (*)	4,30	44,031	Fa_1	1,05	170,000	4,09	3,86
Théorie.........		4,04	43,157		1,03	172,629	3,92	4
Différence.......		+ 0,26	+ 0,873		+ 0,02	− 2,629	+ 0,17	− 0,14
Expérience......	$Ré_{-2}$	5,20	36,987	$Ré_1$	1,25	143,333	4,16	3,87
Théorie.........		5,31	36,290		1,23	145,163	4,31	4
Différence.......		− 0,11	+ 0,697		+ 0,02	+ 1,833	− 0,15	− 0,13

Expérience	*Re* (*)	5,3	36,35[illegible]	*Re*	1,5	137,946	4,07	3,79
Théorie		5,31	36,290		1,23	145,163	4,31	4
Différence		− 0,01	+ 0,06[illegible]		+ 0,27	− 7,217	− 0,24	− 0,21
Expérience	Ut_{-2}	5,8	33,505	Ut_1	1,4	128,333	4,14	3,833
Théorie		6,03	32,331		1,39	129,326	4,33	4
Différence		− 0,23	+ 1,174		+ 0,01	− 0,993	− 0,19	− 0,167
Expérience	La^{*}_{-3}	6,8	29,068	La^{*}_{-1}	1,6	112,708	4,25	3,88
Théorie		6,87	28,804		1,54	115,216	4,34	4
Différence		− 0,07	+ 0,264		+ 0,04	− 2,508	− 0,09	− 0,12
Expérience	Sol_{-3}	8,4	24,166	Sol_{-1}	1,9	95,439	4,41	3,94
Théorie		8,37	24,221		1,87	96,885	4,47	4
Différence		+ 0,03	− 0,055		+ 0,13	− 1,446	− 0,06	− 0,06

(*) Ces exemples des mêmes notes ont été relatés pour montrer qu'une erreur de $0^{mm},1$ dans la valeur de i, ou de $0^{mm},2$ dans celle de i', produit des différences très sensibles dans les nombres de vibrations et dans les rapports $\frac{i}{i'}$ et $\frac{n'}{n}$.

Dans un Mémoire sur les *Vibrations des nappes liquides* (¹) (*Annales de Chimie et de Physique*, 5ᵉ série, t. I, p. 108 (1874), M. Barthélemy a formulé les deux lois suivantes, avec lesquelles mes expériences sont en parfaite concordance :

1° *La largeur des ondulations est en raison inverse du nombre de vibrations.*

2° *La distance de deux raies correspondant à un même son du diapason est indépendante de la densité du liquide.*

J'ai vérifié pareillement cette dernière loi sur l'eau et sur le mercure, au moyen de ma tige vibrante et en mesurant au compas une des internodales moyennes. Si l'on voulait ici évaluer la grandeur de ces intervalles par le nombre des ondes fixes, il y aurait souvent indécision, parce que les nodales périphériques sont peu marquées.

Je ferai une remarque générale au sujet de la reproduction des nodales. Elle peut avoir lieu non seulement quand la tige vibrante plonge dans le liquide, mais même quand elle ne le touche nullement, pourvu que le vase contenant le liquide soit placé sur le support de la tige (²). Le phénomène est d'autant plus marqué que l'amplitude des vibrations est plus grande. Ici, le mouvement ondulatoire, au lieu de naître du centre par les chocs de la tige sur le liquide, part au contraire du bord du vase pour se propager vers le centre.

Tout ce qui précède nous montre qu'il y a de grandes analogies entre les formes vibratoires des surfaces pelliculaires et celles des surfaces liquides circulaires.

Une autre conséquence se déduit de nos expériences : c'est que la forme des ondes multiples d'un liquide, ébranlé

(¹) C'est en plaçant le vase contenant le liquide sur la caisse d'un lourd diapason en vibration que l'ébranlement du liquide était produit.

(²) Comme dans le mode d'ébranlement employé par M. Barthélemy,

en un point de sa surface, peut donner une idée des formes sphériques vibratoires des liquides dans leur masse, ou de l'air dans les phénomènes sonores, et peut-être de celles de l'éther dans les phénomènes lumineux et électriques.

Résumé. — Il y a entre les formes vibratoires des surfaces liquides circulaires et les pellicules savonneuses de même diamètre les plus grandes analogies :

Même mode d'excitation et d'observation, mêmes systèmes des nodales. L'appréciation des distances internodales présente des difficultés de même ordre, plus grandes encore ici, à cause de la petitesse de ces intervalles; car, pour une même vitesse du moteur, les distances de deux ondes consécutives sont environ *six fois plus petites* pour les surfaces liquides que pour les pellicules. Les lois des formes vibratoires sont les mêmes : *les largeurs des internodales sont inversement proportionnelles aux nombres de vibrations.* Enfin, il est facile de produire ici, comme sur les pellicules, des nodales harmoniques simultanées.

D'UNE MODIFICATION DU MICROPHONE DE WHEATSTONE ET DE LA POSSIBILITÉ D'APPLIQUER CET INSTRUMENT A DES RECHERCHES RADIOPHONIQUES;

Par M. A. GRAHAM BELL.

Mémoire lu devant la *Philosophical Society* de Washington, le 11 juin 1881.

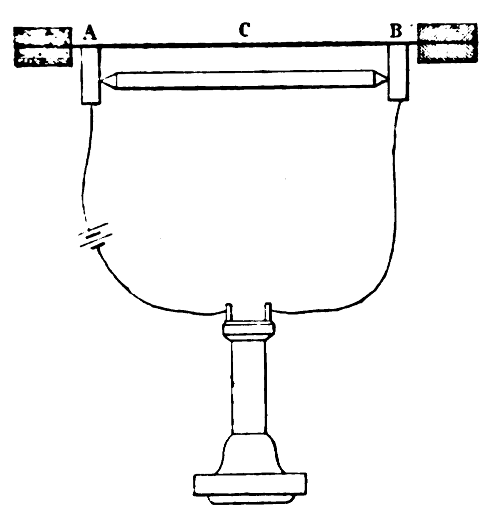
En août 1880, j'appelais l'attention sur ce fait que de minces disques ou diaphragmes de diverses natures deviennent sonores quand on les expose à l'action d'un rayon intermittent de lumière solaire, et j'exprimais l'idée que les sons étaient dus à des perturbations moléculaires pro-

duites dans la substance composant le diaphragme ([1]). Peu de temps après, lord Raleigh entreprit des recherches mathématiques sur ce sujet et arriva à conclure que les effets acoustiques étaient causés par la torsion des plaques sous l'influence d'un échauffement inégal ([2]). Cette explication a été récemment contestée par M. Preece ([3]). Tout en reconnaissant que le rayon intermittent peut provoquer des vibrations dans les disques, il a émis l'opinion que les sons perçus ne sont pas causés par des vibrations de ce genre. Selon lui, les perturbations aériennes qui produisent le son surgissent spontanément dans l'air lui-même par une soudaine expansion due à la chaleur que cède le diaphragme, chaque accroissement de chaleur donnant lieu à une nouvelle poussée d'air. M. Preece fut conduit à rejeter l'explication de lord Raleigh, parce que des expériences entreprises pour contrôler la théorie n'avaient pas réussi. Il fut ainsi forcé, par l'insuffisance supposée de l'explication, à rechercher dans quelque autre direction la cause du phénomène observé, et, en conséquence, il adopta l'ingénieuse hypothèse à laquelle j'ai fait allusion plus haut. Mais les expériences qui n'avaient pas réussi entre les mains de M. Preece réussirent parfaitement quand elles furent répétées en Amérique dans de meilleures conditions expérimentales, et la nécessité supposée d'une autre hypothèse disparut aussitôt. J'ai montré, dans un récent Mémoire, lu devant la *National Academy of Science* ([4]), que les sons perceptibles résultent de l'expansion et de la contraction de la matière exposée au rayon, que le diaphragme entre réellement en vibration et que ses mouvements de va-et-vient sont capables de produire des sons.

([1]) *Ann. Ass. for advancement of Science*, 27 août 1880.
([2]) *Nature*, t. XXIII, p. 274.
([3]) *Royal Society*, 10 mars 1880.
([4]) 21 avril 1881.

J'ai pensé que si M. Preece n'avait pas su découvrir avec un microphone délicat les vibrations sonores qui étaient si facilement observées dans nos expériences, on pouvait expliquer cet échec en supposant que M. Preece avait employé la forme ordinaire du microphone de Hughes, représentée par la *fig.* 1, et que l'aire de vibration était

Fig. 1.



AB, supports en charbon. — C, diaphragme.

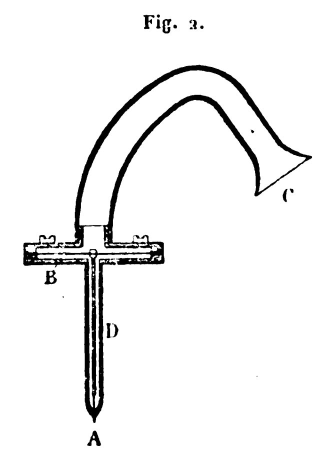
restreinte à la portion centrale du disque. Dans de telles circonstances, il pouvait aisément arriver que les deux supports A, B du microphone touchassent des portions du diaphragme qui étaient pratiquement au repos. Il était évidemment intéressant de rechercher si la vibration se localisait comme je l'avais supposé, et il m'est très agréable de vous montrer, ce soir, les appareils au moyen desquels ce point a été examiné (voir *fig.* 2).

L'instrument est une modification de la forme de microphone imaginée en 1827 par feu Sir Charles Wheatstone, et il consiste essentiellement en un fil métallique

rigide A, dont un bout est solidement implanté au centre d'un diaphragme métallique B.

Dans la disposition originale de Wheatstone, on appliquait le diaphragme directement à l'oreille et l'on appuyait l'extrémité libre du fil contre quelque corps sonore, une montre, par exemple. Dans la présente disposition, le diaphragme est serré à la circonférence comme un dia-

Fig. 2.



A, fil métallique rigide. — B, diaphragme. — C, tube auditif.
D, manche perforé.

phragme de téléphone, et les sons parviennent à l'oreille par l'intermédiaire d'un tube auditif C en caoutchouc. Le fil traverse le manche perforé D et il n'est libre qu'à l'extrémité. Lorsque la pointe A reposait contre le centre d'un diaphragme sur lequel on concentrait des rayons solaires intermittents, on percevait un son musical clair en appliquant l'oreille au tube auditif C. La surface du diaphragme était alors explorée avec la pointe du microphone; on percevait des sons dans toutes les parties de l'aire illuminée et dans l'aire correspondante, de l'autre côté du diaphragme. Au delà de cette aire, des deux côtés du diaphragme, les sons deviennent de plus en plus faibles; à

une certaine distance du centre, on ne pouvait plus les percevoir.

On n'entendait aucun son aux pointes où on placerait naturellement les supports d'un microphone de Hughes. Nous ne parvînmes pas davantage à constater le moindre effet acoustique lorsque la pointe du microphone était appuyée contre le support auquel le diaphragme était attaché. Les résultats négatifs obtenus en Europe par M. Preece peuvent donc être conciliés avec les résultats positifs obtenus en Amérique.

La localisation des vibrations a été démontrée d'une manière encore plus curieuse dans le cas d'une grande masse métallique. Des rayons intermittents de lumière solaire étaient concentrés sur un poids de laiton (1^{kg}), et la surface du poids était alors explorée avec le microphone représenté *fig.* 2. On entendait un son faible, mais distinct, en touchant la surface à l'intérieur de l'aire illuminée et à une courte distance au delà, mais non ailleurs.

Dans cette expérience comme dans le cas de diaphragme mince, le contact absolu entre la pointe du microphone était nécessaire pour obtenir des effets perceptibles. Maintenant, je ne prétends pas dire que des ondes sonores puissent prendre naissance de la manière suggérée par M. Preece, mais nos expériences ont démontré, je pense, que le genre d'action décrit par lord Raleigh se produit réellement et qu'il est suffisant pour rendre compte des effets acoustiques constatés.



SUR LES CHALEURS DÉGAGÉES DANS LA COMBUSTION DE QUELQUES SUBSTANCES DE LA SÉRIE GRASSE SATURÉE;

PAR M. W. LOUGUININE.

---

1. L'étude de l'acide capronique était intéressante à faire, vu que sa formule brute est polymérique de celle de l'alcool allylique et de l'acétone. La chaleur de combustion, calculée suivant l'équation

$$C^6H^{12}O^2 \text{ liquide} + 16O \text{ gaz} = 6CO^2 \text{ gaz} + 6H^2O \text{ liquide},$$

a été, pour 1gr de substance brûlée,

$$\left.\begin{matrix} 7144{,}9^{cal} \\ 7191{,}6 \\ 7134{,}4 \end{matrix}\right\} \text{moyenne, } 7156^{cal}{,}97,$$

nombre supérieur de plus de 2 pour 100 à celui que l'on a tiré pour cet acide de la Table donnée par Favre et Silbermann dans leur Mémoire sur les chaleurs de combustion. C'est la première fois qu'une différence aussi considérable se présente entre mes résultats et ceux de mes éminents prédécesseurs. Étant convaincu de la pureté de la substance employée et de la précision de mes méthodes, je crois pouvoir maintenir le nombre tiré de mes expériences, ce qui donne pour la molécule en grammes de cet acide une chaleur de combustion égale à 830209cal. Ce nombre est inférieur de 57091cal à la chaleur de combustion de 2mol d'alcool allylique, d'où il suit que dans la formation de la molécule d'acide il a été dégagé plus de chaleur. La combustion de 2mol d'acétone dégage 847148cal, nombre beaucoup plus voisin de celui que l'on trouve pour l'acide.

2. J'ai déterminé la chaleur de combustion de l'alcool caprylique (point d'ébullition, 179°,5), dans le but de

vérifier la Table donnée par Favre et Silbermann pour les chaleurs de combustion des alcools gras que je tenais à contrôler, vu le désaccord qui s'était présenté entre mes expériences et celles de ces auteurs dans le cas de l'acide capronique ; je tenais de plus à comparer les chaleurs de combustion des alcools de la série grasse et de la série allylique et, pour le faire d'une manière plus complète, je voulais déterminer la chaleur de combustion de l'alcool caprylique.

$$C^8H^{18}O \text{ liquide} + 24O \text{ gaz} = 8CO^2 \text{ gaz} + 9H^2O \text{ liquide}$$

m'ont donné, pour 1gr de substance brûlée,

9677cal,44	
9717,59	moyenne, 9708cal,53.
9730,56	

Favre et Silbermann donnent pour la chaleur de combustion de cet alcool 9680cal, nombre différant de moins de $\frac{1}{3}$ pour 100 de celui que j'ai trouvé. Dans ce cas, ainsi que dans toutes les comparaisons précédentes, les chaleurs de combustion des alcools gras saturés, il y a concordance entre mes résultats et ceux donnés par Favre et Silbermann. La chaleur de combustion de l'alcool caprylique sera pour la molécule en grammes, d'après mes expériences, 1 262 105cal.

Les différences entre les chaleurs de combustion des deux séries d'alcool seront :

	cal	
Entre C^3H^8O........	480313	différence, 37663cal.
Et C^3H^6O....	442650	
Entre $C^4H^{10}O$.......	636706	différence, 36578cal.
Et C^4H^8O..........	600128	
Entre $C^5H^{12}O$... ...	793923	différence, 40709cal.
Et $C^5H^{10}O$..........	753214	
Entre $C^8H^{18}O$......	1262105	différence, 32065cal.
Et $C^8H^{16}O$.........	1230040	

Les nombres ainsi obtenus sont assez voisins entre eux, surtout si l'on considère qu'ils représentent la différence de nombres égaux à plusieurs centaines de mille calories. On peut, je crois, affirmer que la différence entre les chaleurs de combustion des alcools de la série saturée et de la série allylique qui en diffère par 2H en moins est à peu près de 36800^{cal}, c'est-à-dire très voisine de la moitié de la chaleur de combustion de ces 2H.

3. La chaleur de combustion du triméthylcarbinol $(CH^3)^3COH$, isomère solide de l'alcool isobutylique que j'ai déjà étudié, a été déterminée sur deux échantillons, dont l'un m'a été donné par M. Menschutkine et l'autre soigneusement desséché et purifié par moi. La chaleur de combustion, calculée suivant l'équation

$$C^4H^{10}O \text{ solide} + 12O \text{ gaz} = 4CO^2 \text{ gaz} + 5H^2O \text{ liquide},$$

a été

Premier échantillon, par gramme....	8563^{cal},5
	8519,7
Second échantillon, par gramme....	8557,6
	8565,4

Moyenne générale des quatre expériences, 8551^{cal},6, et pour 1^{mol} en grammes 632818^{cal}.

Ce nombre doit être corrigé de la chaleur de fusion du triméthylcarbinol solide; néanmoins, même ainsi modifié, il sera toujours fort voisin de celui que j'ai trouvé pour la chaleur de combustion de l'alcool isobutylique (636706^{cal}) et de celui de la Table de Favre et Silbermann pour l'alcool butylique (633440^{cal}).

En admettant, par exemple, que la chaleur de fusion de cet alcool soit égale à 29^{cal},2 par gramme, nombre trouvé par Favre et Silbermann pour l'éthal, on trouve la chaleur de combustion du triméthylcarbinol liquide égale à 634979^{cal}. On peut donc encore une fois affirmer, dans ce

cas, que les isomères de mêmes fonctions chimiques ont des chaleurs de combustion fort rapprochées. Il est à observer que, dans les cas que j'ai étudiés, les théories chimiques actuellement en vogue admettent que les atomes sont reliés dans la molécule par le même nombre et les mêmes espèces d'affinités et que dans ces cas l'isomérie est le résultat d'une différence de groupement des atomes tel que rien n'est changé à ces affinités. On peut voir dans ce fait la cause de l'identité des chaleurs de combustion et de formation de ces isomères. Il en est autrement dans les cas des isomères de fonctions chimiques différentes.

Ici le nombre et le caractère des affinités reliant les atomes dans les molécules varient d'une substance à l'autre; c'est à ces différences dans les affinités que peuvent correspondre des différences dans les chaleurs de combustion et de formation. Je crois que cet essai de se rendre compte de faits observés, tout hypothétique que je doive le reconnaître, pourrait être provisoirement admis, quitte à tomber plus tard devant une étude plus approfondie.

4. Le pinakone, glycol tertiaire, a été étudié par moi, dans le but de compléter les recherches que j'ai déjà publiées sur les glycols. La chaleur de combustion de cette substance, calculée suivant l'équation

$$C^6H^{14}O^2 \text{ solide} + 17O \text{ gaz} = 6CO^2 \text{ gaz} + 7H^2O \text{ liquide},$$

a été trouvée, pour 1^{gr},

$$\left.\begin{array}{r} 7602^{cal},5 \\ 7597,9 \\ 7619,5 \\ 7610,6 \end{array}\right\} \text{moyenne, } 7607^{cal},6.$$

et pour 1^{mol} en grammes $897\,697^{cal}$.

Ce nombre doit être augmenté de la chaleur de fusion du pinakone, quantité que je compte déterminer pour une série de substances organiques dans un travail spécial. La différence entre les chaleurs de combustion des glycols éthylénique (283293^{cal}) et isopropylénique (436240^{cal}) donne dans la série homologue des glycols, une différence de 152947^{cal} pour CH^2. La chaleur de combustion du pinakone, calculée d'après cette différence, devrait être égale à 895081^{cal}, moindre que le nombre pour le pinakone que donnent mes expériences, corrigé de la chaleur de fusion de cette substance. En admettant que la chaleur de fusion soit voisine de celle que Favre et Silbermann ont trouvée pour l'éthal ($29^{cal},2$ par gramme), la chaleur de combustion du pinakone supposé liquide deviendrait égale à 901143^{cal}. Mais, même ainsi corrigée, la différence entre les deux nombres tombe dans la limite d'erreur des expériences de ce genre.

L'ACIDE BORIQUE.

EXISTENCE DE L'ACIDE BORIQUE EN QUANTITÉ NOTABLE DANS LES LACS SALÉS DE LA PÉRIODE MODERNE ET DANS LES EAUX SALINES NATURELLES, QU'ELLES SOIENT OU NON EN RELATION AVEC DES PRODUITS ÉRUPTIFS;

PAR M. DIEULAFAIT,
Professeur à la Faculté des Sciences de Marseille.

DEUXIÈME MÉMOIRE.

Dans mon Mémoire sur l'origine et le mode de formation de l'acide borique, publié il y a quatre ans [1], je me suis surtout proposé de bien formuler la conception générale qui servait de base à mes recherches, de signaler les principales conséquences des hypothèses qui me guidaient, et, comme première vérification, d'étudier un petit nombre de cas particuliers parfaitement limités.

Depuis quatre ans j'ai réuni un grand nombre de documents que je ne possédais pas en 1877 et j'ai étendu considérablement le cercle de mes observations géologiques sur le terrain. Ces nouvelles recherches vérifient non seulement les inductions de mon premier Mémoire, mais elles me permettent, sans sortir du domaine rigoureux des faits géologico-chimiques, de donner à la question une portée théorique bien plus étendue et une vérification expérimentale beaucoup plus complète que je n'avais pu le faire en 1877.

Avant d'exposer les faits nouveaux que j'ai découverts et les conséquences qui en résultent, je dois :

1° Préciser plus que je ne l'ai fait en 1877 la méthode

---

[1] *Ann. de Chim. et de Phys.*; 1877.

qui me permet de réunir dans un faible produit insoluble la plus grande partie de l'acide borique diffusé à l'état de faibles traces au sein d'une masse considérable de liquide;

2° Revenir sur les moyens que j'ai mis en œuvre pour reconnaître et pour doser l'acide borique.

Méthode de séparation et de concentration. — J'ai exposé, dans mon Mémoire de 1877, par quel ordre d'idées j'avais été conduit à tenter d'isoler l'acide borique des eaux mères des marais salants, en le fixant à l'aide de la magnésie caustique, dont je déterminais la formation au sein du résidu, en décomposant par la chaleur le chlorure de magnésium dont il était imprégné. Les nombreuses recherches que j'ai faites depuis quatre ans m'ont montré que le procédé par la magnésie est bien supérieur aux procédés ordinaires, au double point de vue de la sensibilité et de la régularité des résultats. Voici la marche à laquelle je me suis provisoirement arrêté. Si le liquide dans lequel on veut rechercher l'acide borique n'est pas neutre, on l'amène à cet état avec du carbonate de soude ou de l'acide chlorhydrique, puis on l'additionne de chlorure de magnésium en quantités très variables, suivant la proportion des sels en dissolution, mais sans jamais dépasser, dans les cas ordinaires, 1^{gr} par litre de liquide salin. Il est élémentaire que si le liquide renfermait déjà du chlorure de magnésium, on n'en ajouterait pas : c'est, on le sait, le cas pour les eaux mères et pour la presque totalité des eaux minérales salines.

Le liquide salin ainsi préparé est évaporé à siccité et le résidu chauffé de manière à décomposer le chlorure de magnésium. On ajoute alors de l'eau pour redissoudre les sels restés solubles, et on isole la magnésie insoluble. Or, cette magnésie retient en combinaison une grande partie de l'acide borique existant dans le liquide primitif [1].

[1] Je me suis assuré, à l'aide d'expériences rigoureuses qui seront pu-

Reconnaissance et dosage de l'acide borique. — J'ai dit en 1877 que la flamme de l'alcool et la réaction du curcuma devaient être complètement rejetées quand il s'agissait d'affirmer l'existence de très petites quantités d'acide borique. Le très grand nombre d'essais que j'ai exécutés depuis quatre ans n'ont fait que confirmer la vérité de cette conclusion. Pour reconnaître l'acide borique, et même pour le doser, quand il est en très faibles quantités, il n'y a, à l'heure actuelle, que deux méthodes à employer, celle de la *flamme de l'hydrogène* et *l'analyse spectrale*.

Méthode de la flamme de l'hydrogène. — J'ai exposé, dans mon Mémoire de 1877, le mode opératoire que j'avais suivi dans l'emploi de cette méthode. Depuis quatre ans, je l'ai appliquée à des milliers de produits de nature et de provenances les plus diverses. Non seulement ce procédé m'a permis de reconnaître l'acide borique avec la plus grande rapidité, mais c'est un procédé d'analyse *quantitative* sur lequel on peut parfaitement compter dans la limite du *cent-millième ;* en effet, si une goutte d'un liquide naturel ou provenant d'un traitement quelconque renferme une proportion de bore s'élevant seulement à $0^{gr},00001$, la flamme de l'hydrogène prendra une teinte verte bien manifeste pendant au moins quatre ou cinq secondes. Si la coloration est très accentuée, si surtout elle se prolonge pendant un temps notable, la quantité de bore est supérieure à $0^{gr},00001$. Dans ce cas, on étend le liquide primitif avec de l'eau, et, par des essais successifs systématiquement exécutés, on arrive très facilement à produire, pendant quatre ou cinq secondes, la coloration verte, faible mais nette, correspondant à $0^{gr},00001$ de bore. En

blïées ailleurs : 1° que la magnésie caustique ajoutée en nature au liquide ne pouvait, en aucune façon, être substituée au chlorure de magnésium; 2° que la proportion d'acide borique qui s'échappe à la fin de l'expérience, quand l'atmosphère du récipient devient très acide, n'est jamais qu'une très minime fraction de celle qui existe dans le résidu.

multipliant ce dernier nombre par le rapport $\frac{V'}{V}$ (V = vol. primitif, V' = vol. additionné d'eau), on a la quantité de bore contenue dans une goutte du liquide initial.

Analyse spectrale. — La méthode précédente n'a de valeur que dans le cas où l'on a la certitude que la matière colorant la flamme est bien de l'acide borique; or, cette certitude ne peut être donnée que par l'analyse spectrale. Le très grand nombre de déterminations que j'ai exécutées depuis quatre ans à l'aide de cette méthode n'ont fait que confirmer d'une façon complète tous les résultats déjà formulés dans mon Mémoire de 1877.

PREMIÈRE PARTIE.

ACIDE BORIQUE DANS LES LACS SALÉS DE LA PÉRIODE MODERNE.

Mon Mémoire de 1877 se terminait par la conclusion suivante :

« Les substances salines en amas et toutes celles qui existent dans les lacs salés de la période actuelle viennent, directement ou par voie de redissolution, des eaux des océans : toutes, dès lors, renferment nécessairement de l'acide borique. Je signale cette conclusion aux explorateurs des régions salifères et tout particulièrement aux explorateurs de l'Afrique française. »

Moins d'un an après la publication de mon Mémoire, M. Durwell découvrit l'acide borique en Algérie, exactement dans les conditions prévues.

« M. Durwell envoie, pour prendre date, une Note faisant connaître la présence de l'acide borique dans l'eau des lacs salés de l'Algérie et dans des sédiments provenant évidemment de l'existence d'anciennes mers. Ce fait vient à l'appui de l'hypothèse émise récemment par M. Dieulafait relative à l'existence de l'acide borique dans toutes

les eaux de mer, etc. » (*Bull. de la Société chimique*, t. XXIX, p. 481).

J'ai pu moi-même, depuis trois ans, examiner plusieurs produits salins de l'Algérie, et, d'une manière toute spéciale, trois eaux salées de la région de Biskra :

1° Eau de Chetma;

2° Eau de la Fontaine chaude;

3° Eau du lac.

La première est située à environ 15^{km} de Biskra, dans la direction de l'Est; la deuxième, à 6^{km}, dans la direction de l'Ouest; et la troisième, à 500^{m} ou 600^{m} au nord de la précédente. L'eau de la Fontaine chaude coule constamment; sa température est de 45°. L'eau de Chetma est une eau dormante; sa température est de 23°. L'eau du lac est une eau dormante comme celle de Chetma : cette eau est froide. — Au point de vue de la composition et de la quantité des substances salines tenues en dissolution, ces trois sources diffèrent énormément. Ainsi, pour ne citer que le chlore, l'eau du lac en renferme $24^{gr},49$ par litre, l'eau de la Fontaine chaude $3^{gr},86$, et l'eau de Chetma $0^{gr},78$, le tout à l'état de chlorure, bien entendu.

Ces trois eaux renferment de l'acide borique en quantités notables, mais en proportions bien différentes.

Eau de Chetma. — J'ai évaporé dans une petite capsule de platine 50^{cc} d'eau et j'ai chauffé le résidu de manière à décomposer le chlorure de magnésium que cette eau tient en dissolution à l'état normal. Le résidu a été additionné de 20^{cc} d'eau pure et le tout versé dans un petit tube d'essai qu'on a abandonné pendant trois heures dans une position bien verticale. Une petite portion insoluble s'est réunie au fond du tube : elle a été isolée par l'enlèvement de la partie liquide à l'aide d'un siphon à goutte, et transportée par l'addition de quelques centimètres cubes d'eau dans une très petite capsule en platine où elle a été desséchée. Ce résidu a été divisé, à l'aide d'une petite spatule en

platine, en quatre parties sensiblement égales; l'une de ces parties, additionnée d'un petit excès d'acide sulfurique, a donné d'une façon très nette la coloration verte caractéristique dans la flamme de l'hydrogène; deux autres parties, c'est-à-dire le résidu correspondant à 25^{cc} d'eau, ont donné d'une façon très accentuée le spectre de l'acide borique. Je n'étais certainement pas à la limite inférieure de la réaction.

Eau de la Fontaine chaude. — Le résidu de 20^{cc} traités comme ci-dessus a été divisé en quatre parties égales. L'une de ces parties a pu colorer cinq fois en vert la flamme de l'hydrogène, et une autre faire apparaître le spectre de l'acide borique d'une façon tout à fait caractérisée.

Eau du lac. — Pour reconnaître l'acide borique dans l'eau du lac de Biskra, il n'est pas nécessaire d'avoir recours à une évaporation et à une séparation préalables : il suffit de réunir sur le fil de platine quelques centigrammes du résidu brut, d'y ajouter une trace d'acide sulfurique, pour voir apparaître la coloration verte de la flamme de l'hydrogène. Au point de vue pratique, il suffit de 0^{cc},5 de cette eau pour obtenir le spectre bien caractérisé de l'acide borique.

Efflorescences salines. — En un grand nombre de points de l'Algérie, dans la région de Biskra en particulier, le sol pendant l'été se couvre d'efflorescences salines; elles renferment de l'acide borique : je montrerai prochainement dans quelles limites scientifiques et industrielles.

DEUXIÈME PARTIE.

ACIDE BORIQUE DANS LES EAUX SALINES NATURELLES.

J'ai démontré, en 1877, que l'acide borique se concentrait en quantité notable dans les dernières eaux mères

des marais salants de la période moderne. D'un autre côté, toutes les observations géologiques que je réunis depuis près de vingt ans sur les régions salifères des Alpes, du midi de la France et des Pyrénées, n'ont pas cessé de fournir des arguments en faveur de la probabilité de plus en plus grande de cette idée que les substances salines des terrains salifères n'ont pas d'autre origine que l'évaporation des anciennes mers; enfin, des recherches de l'ordre exclusivement géologique m'ont conduit récemment ([1]) à formuler cette loi générale, que toutes les eaux minérales salines empruntaient leurs principes minéralisateurs à des dépôts salifères, ayant l'origine qui vient d'être indiquée.

Du rapprochement de ces trois données ressort une conséquence absolument nécessaire : c'est que, si les deux dernières sont vraies comme la première, toutes les eaux salines doivent renfermer de l'acide borique. J'ai soumis cette conclusion au contrôle de la vérification chimique; mais, pour le faire de manière à résoudre tous les points de premier ordre, quitte à reprendre plus tard chacun d'eux en détail, j'ai dû, comme dans mes études antérieures, demander mon cadre de recherches à la Géologie.

Au point de vue purement géologique, les substances salines se montrent dans quatre conditions très différentes :

1° Elles sont en relation avec des roches éruptives incontestables et avec des restes de manifestations volcaniques, sur la nature desquelles il ne peut exister aucune espèce de doute. *Exemple :* la Toscane.

2° Elles sont en relation avec des roches que les géologues, en général, considèrent encore comme des roches éruptives, tout en admettant pour elles un mode de formation différent de celui des roches volcaniques. Ces roches appartiennent au vaste et complexe ensemble des serpentines, des ophites, etc. De plus, ces roches sont accompa-

([1]) *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences,* 1881.

gnées de dégagements gazeux qui n'existent généralement que dans les régions volcaniques. *Exemple :* l'Engadine.

3° Elles sont en relation avec des roches serpentineuses et ophitiques absolument identiques à celles de la division précédente, mais sans aucun dégagement gazeux et sans que rien rappelle de près ou de loin la moindre trace de manifestation volcanique. *Exemple :* les Pyrénées.

4° Enfin, et c'est là le cas le plus général et de beaucoup le plus important à tous les points de vue, les substances salines sont intercalées dans des terrains presque toujours calcaires, le plus souvent très bien stratifiés et loin de toute espèce de roches ou de manifestations éruptives quelconques, en prenant ce mot dans sa plus complète extension, c'est-à-dire en considérant les serpentines et les ophites comme se rattachant aux roches éruptives.

Dans les quatre Chapitres suivants nous allons examiner, au point de vue de l'acide borique, ces quatre manières d'être des dépôts salifères.

CHAPITRE I.

TERRAINS SALIFÈRES ENCORE AUJOURD'HUI EN RELATION AVEC LES MANIFESTATIONS VOLCANIQUES.

Ces terrains, dont le type européen le mieux caractérisé est en Toscane, ont de tout temps frappé l'imagination des hommes par la singularité et souvent la grandeur des manifestations qu'ils présentent. C'est certainement à leur existence qu'est due surtout cette idée que les substances salines sont d'origine volcanique, qu'elles viennent des profondeurs du globe et qu'elles n'ont aucun rapport comme âge avec les terrains au contact desquels on les trouve aujourd'hui. C'est à l'existence de l'acide borique, dans la région volcanique de la Toscane, qu'est due cette théorie admise par tous les savants, géologues et chimistes, que l'acide borique est un produit volcanique; et, quand

je dis *théorie*, ce n'est pas suffisant, c'est *axiome indiscutable* qu'il faudrait écrire; partout, en effet, où l'on a constaté l'existence de l'acide borique, on ne s'est jamais demandé d'où il venait, on a immédiatement cherché dans son voisinage la preuve des manifestations volcaniques à la faveur desquelles il était arrivé des profondeurs du globe. Il est vrai qu'on ne les a pas toujours trouvées ces preuves, mais alors on n'a pas hésité à supposer quand même leur existence. Ainsi, on a rencontré dans la partie supérieure du colossal gisement de Stassfurth des petits lits de borate de magnésie; or, ni l'absence complète de tout indice de manifestations éruptives dans la région de Stassfurth, ni le fait d'une stratification absolument régulière dans toutes les parties connues de l'immense gisement, ni la position de la boracite *à la partie supérieure* du dépôt n'ont pu prévaloir contre l'entraînement de l'idée régnante; les ingénieurs et les géologues allemands, malgré leur haute valeur et leur grande expérience, n'ont pas même eu l'idée de s'y soustraire : ils ont admis que l'acide borique avait été apporté à la partie supérieure du gisement par les forces et les agents volcaniques ([1]).

J'ai montré, dans mon Mémoire de 1877, que l'acide borique était un élément normal de l'eau des mers, qu'il y existait en quantité notable, et, fait complètement imprévu ([2]), que cet acide borique se concentrait dans les dernières eaux mères avec les sels déliquescents. L'existence de l'acide borique à Stassfurth et la place qu'il occupe dans la série des sels déposés devenaient donc des

([1]) *Voir*, en particulier, 1° le Mémoire si remarquable de M. Bischof, traduit dans ces *Annales*, 4ᵉ série, t. V, notamment p. 322 et 323; 2° le beau Mémoire de M. Fuchs, *Annales des Mines*, 6ᵉ série, t. VIII.

([2]) Le borate de magnésie étant presque insoluble dans l'eau, s'il s'était trouvé en dissolution lors de la formation du gisement, *il aurait dû se déposer dans les couches inférieures* et non *à la partie supérieure* où seulement on le rencontre aujourd'hui (Bischof, *loc. cit.*, p. 322).

faits naturels, rigoureusement conformes à ceux qui se passent dans les marais salants de la période moderne, où l'acide borique se concentre peu à peu sous l'influence seule de l'évaporation et sans que rien, dans son origine ou son accumulation, se rattache, de si loin qu'on le voudra, aux phénomènes volcaniques ou même aux phénomènes internes de notre globe. Mais il fallait aller plus loin, il fallait expérimentalement rechercher si, partout où l'on rencontre des terrains salifères, ils renferment de l'acide borique en quantité absolument anormale. C'est là surtout l'objet de cette seconde partie du Mémoire actuel.

Italie. — J'ai examiné un certain nombre de substances et d'eaux salines venant de diverses régions de l'Italie, particulièrement de la Sicile. Toutes renferment de l'acide borique; mais je n'entre dans aucun détail à ce sujet, pour le moment du moins, car les savants italiens m'objectent que les terrains de l'Italie ont été et sont encore soumis à l'action des forces volcaniques; que, par conséquent, l'acide borique est dû à leur influence; que, dans tous les cas, les idées que je soutiens ne peuvent tirer aucun appui de la présence de l'acide borique dans les terrains de l'Italie Qu'on invoque ce raisonnement quand il s'agit de la Toscane, à la rigueur je le comprends; mais qu'on l'applique à la Sicile, ce n'est plus possible. On trouve, en effet, dans cette grande île, des dépôts qui ne renferment que du gypse, d'autres qui contiennent du gypse et du sel gemme (Leonforte, Villarosa, Castrogiovanni, Casteltermini), d'autres qui montrent des substances plus complexes encore, et en particulier du chlorure de magnésium en grande quantité (Priolo et Granara, par exemple). Ce sont des dépôts provenant, comme partout, de l'évaporation des mers anciennes. Il est vrai que beaucoup de savants considèrent encore le soufre de Sicile comme ayant une origine éruptive, alors cependant que ce soufre est exclusivement dû à la réduction des gypses sous l'influence de l'eau et des matières

organiques, alors surtout que ces gypses ont été déposés dans les estuaires des mers tertiaires de longs siècles avant qu'il existât en Italie ni Vésuve, ni Etna, ni aucune des manifestations volcaniques que nous voyons aujourd'hui. C'est là, du reste, une question que j'examinerai prochainement avec tout le soin qu'elle mérite. Dans tous les cas, il reste dès aujourd'hui acquis par mes recherches que les eaux et les dépôts salins de la Sicile renferment de l'acide borique à l'état de dissémination complète.

CHAPITRE II.

TERRAINS SALIFÈRES EN RELATION AVEC LES ROCHES SERPENTINEUSES ET DES RESTES DE MANIFESTATIONS VOLCANIQUES.

La région qui correspond le mieux à ce titre est l'Engadine. Il y a là, en effet, des sources salines très nombreuses, très abondantes et très fortement minéralisées, des dégagements gazeux considérables, des roches serpentineuses puissantes et variées; enfin l'observation directe des lieux montre que les terrains d'où sortent les eaux minérales, notamment celles de Tarasp et celles de Saint-Moritz, sont des terrains salifères au premier chef, puisque, dans le voisinage immédiat des sources, on voit en particulier des amas considérables de gypses. Géologiquement, du reste, ces terrains appartiennent au trias.

Eau de Tarasp. — Ces eaux renferment des quantités notables d'acide borique. La matière qui a servi à mes recherches est un résidu salin provenant de l'évaporation de 2^{lit} d'eau, que j'avais préparé moi-même à Tarasp l'année dernière, en vue spéciale du Mémoire actuel. L'acide borique est très facilement reconnaissable avec le produit de l'évaporation de 10^{cc} de cette eau. Je m'empresse d'ajouter qu'avant mes recherches le professeur Hussemann, de Coire, avait signalé, dans les eaux de Tarasp, la présence de l'acide borique. On n'a pas manqué d'invoquer

l'action des forces volcaniques pour expliquer la présence de l'acide borique dans les eaux de Tarasp.

Eau de Saint-Moritz. — L'eau de Saint-Moritz n'est pas fortement minéralisée comme celle de Tarasp, et c'est l'étude seule de son bassin hydrologique qui m'a donné la certitude que les terrains salifères du trias agissaient d'une manière réelle sur sa minéralisation.

L'acide borique existe dans les eaux de Saint-Moritz, mais en quantité beaucoup plus faible que dans celle de Tarasp; pour faire apparaître nettement son spectre, il a fallu opérer sur 150^{cc} d'eau. Je ne considère pas cette limite comme une limite inférieure pour les eaux de Saint-Moritz, mais le résultat qui vient d'être indiqué suffit pour le moment.

CHAPITRE III.

TERRAINS SALIFÈRES EN RELATION AVEC LES ROCHES SERPENTINEUSES SANS AUCUNE TRACE DE PHÉNOMÈNES VOLCANIQUES.

La région qui correspond le plus complètement à ce type est celle des Pyrénées. Cette grande chaîne renferme, en effet, comme on le sait, en France et en Espagne, des gisements aussi nombreux que puissants de gypse, de sel gemme, etc., presque toujours associés à ces roches qui, sous la dénomination générale d'*ophites,* ont été, surtout au point de vue de l'origine, l'objet de tant de discussions. D'un autre côté, en dehors des ophites et de leur mille variétés, il n'y a, dans les Pyrénées, aucune trace de manifestation éruptive.

Eaux de Salies. — J'ai choisi pour point de départ de mes recherches sur les eaux des Pyrénées les eaux de Salies, d'abord parce qu'elles sont très minéralisées, mais surtout parce que la région de Salies est une région ophitique par excellence ([1]).

([1]) Je comprends très bien qu'on attribue aux ophites et aux substances

Mes études sur les marais salants de la période moderne m'avaient montré que l'acide borique, dissous dans les eaux des mers contemporaines, se concentrait dans les dernières eaux mères. Bien que les eaux mères de Salies fussent obtenues à l'aide de la chaleur, il était probable que, si les eaux naturelles d'où elles provenaient renfermaient de l'acide borique, il se concentrerait, en grande partie du moins, dans ces dernières eaux mères. C'est ce que l'observation a justifié au delà de toutes mes prévisions.

L'eau mère sur laquelle j'ai opéré est celle qui reste après que tout le sel industriellement séparable a été enlevé; sa densité prise à 25° est 1,29; elle renferme par litre 206^{gr} de chlore à l'état de chlorure de magnésium, de calcium, de potassium, de sodium et de lithium. Malgré cette grande concentration, l'eau mère de Salies ne correspond pas à une période d'évaporation aussi avancée que celle de Berre, sur laquelle j'ai opéré en 1877; celle-ci avait déposé la carnallite, tandis que celle de Salies contient encore tout son chlorure de potassium, et la quantité en est notable.

Résultats obtenus. — Sans entrer dans les détails des déterminations successives que j'ai exécutées, je dirai que la cinquième partie du résidu laissé par l'évaporation de 1^{cc} des eaux mères de Salies est plus que suffisante pour donner, d'une façon absolument nette, la réaction caractéristique de l'acide borique; ces eaux ne sont donc pas sensiblement moins riches en acide borique que les eaux

---

salifères qui les accompagnent une origine éruptive, et c'est ce qu'ont fait la plupart des savants qui se sont prononcés sur ces questions; mais ce qui me semble impossible, c'est d'admettre pour les substances salines une origine sédimentaire et pour les roches ophitiques une origine éruptive. L'enchevêtrement des substances salines avec les produits ophitiques est si complet, leurs liaisons et leurs passages réciproques les uns aux autres sont souvent si insensibles que, sans préjuger le résultat définitif, je considère comme infiniment probable que les ophites *associés aux substances salifères* suivront, au point de vue de l'origine, le sort de ces dernières.

mères naturelles des salins de Berre, c'est-à-dire qu'elles renferment au moins $0^{gr},16$ d'acide borique par litre; 1^{lit} d'eau mère correspondant à environ 16^{lit} à 20^{lit} d'eau naturelle et les sources salées des Salies donnant au moins 130^{mc} d'eau par vingt-quatre heures; on voit qu'elles amènent au dehors plus de 400^{kg} d'acide borique par année. Comme depuis le commencement de la période géologique moderne ces sources ont toujours coulé, que si elles ont subi des modifications, c'est dans le sens d'une diminution de débit, on voit qu'en attribuant seulement à la période géologique moderne une durée de dix mille ans (ce qui est certainement un minimum), les seules sources de Salies ont débité et déversé dans le Gave, puis dans l'Adour, et enfin dans l'Océan, plus de *quatre millions* de kilogrammes d'acide borique. Quand on remarque ensuite que, sans sortir de cette région des Pyrénées, on connaît de nombreuses sources salines, que les eaux de ces sources renferment de l'acide borique comme celles de Salies (nous allons le voir plus loin), on voit que c'est par centaines de millions de kilogrammes que l'acide borique est sorti du sol dans cette région restreinte des Pyrénées. Que ces eaux, au lieu d'aller se perdre dans l'Océan, se fussent rendues dans une dépression naturelle, comme les chotts de l'Algérie, que les conditions orographiques et climatériques eussent été convenables, on aurait depuis longtemps, dans le sud-ouest de la France, un lac à acide borique, comme ceux du Thibet et de la Californie; que, mieux encore, des phénomènes volcaniques, comme ceux de la Toscane, se fussent produits dans la région de Salies, de Briscous, de Dax, etc., on aurait aujourd'hui, dans cette partie de la France, des *suffioni* qui, comme ceux de la Toscane, amèneraient au jour de nombreux produits salins et, en particulier, de l'acide borique; seulement, à Salies et à Dax, comme aujourd'hui en Toscane, l'acide borique serait emprunté aux terrains salifères et les agents

volcaniques ne seraient, comme ils le sont en Toscane, que de purs agents d'extraction et d'élévation des substances salines.

Eaux minérales salines de la région des Pyrénées. — J'ai examiné les sources salées suivantes : Dax, Pouillon, Gaujac, Briscous, Oraas, Aincille, Camarade. Toutes ces sources m'ont donné, de la manière la plus complète, le spectre de l'acide borique avec des quantités d'eau variables, mais toujours très faibles; les eaux mères m'ont donné les mêmes résultats que celles de Salies.

Je ne fais qu'indiquer les résultats précédents, car leur établissement suffit complètement pour justifier, avec ce qui précède et ce qui va suivre, la conclusion générale qui ressortira de ce Mémoire; mais je tiens à dire, dès aujourd'hui, que toutes les eaux pyrénéennes examinées dans ce Mémoire, et, d'une manière plus complète, toutes les eaux salines de cette grande région ne sont nullement, au point de vue géologique, distribuées au hasard dans tous les terrains, comme l'ont admis les géologues les plus célèbres et les ingénieurs les plus autorisés. Cette dernière conclusion est, je le sais, absolument obligatoire si l'on veut, comme on l'a généralement soutenu, que les substances salines de la région des Pyrénées soient venues à l'état éruptif des profondeurs du globe. Mais, sans préjuger la solution définitive de la question d'origine, il y a un fait dont la vérité peut être parfaitement établie à l'aide de preuves de l'ordre purement géologique, fait que je prends l'engagement d'établir si personne ne le fait avant moi : c'est que les gisements salins des Pyrénées, *qu'ils soient ou non en relation avec les produits ophitiques*, ne sont nullement placés au hasard au milieu des étages les plus divers; ils appartiennent, au contraire, à un seul horizon, l'horizon typique par excellence des substances salifères, celui du trias.

CHAPITRE IV.

TERRAINS SALIFÈRES N'AYANT JAMAIS EU AUCUNE RELATION AVEC LES AGENTS VOLCANIQUES.

Je comprends sous cette division les terrains qui renferment des substances salines et qui ne montrent pas la moindre trace de phénomènes éruptifs récents ou anciens, en employant ce mot *éruptif* dans sa plus large acception, c'est-à-dire en y faisant entrer les roches ophitiques et serpentineuses.

Ces terrains occupent, en Europe, deux vastes horizons correspondant, dans l'ordre des temps, à deux époques extrêmement éloignées, l'époque permienne-triasique et les parties moyennes de la formation tertiaire. On connaît des eaux salées et des dépôts salins qui se produisent sous nos yeux, comme les eaux et les dépôts de la région de Biskra étudiés dans la première Partie de ce Mémoire, mais la cause de ces formations est absolument visible : les sels repris par les eaux de la période actuelle sont des substances abandonnées par les mers des époques plus anciennes.

Les eaux et les dépôts salins étudiés dans ce Chapitre avaient, au point de vue des idées que je soutiens, une importance tout à fait capitale. Si, en effet, je retrouvais dans les eaux et les dépôts salins de cette catégorie l'acide borique d'une façon constante et en quantité notable, si surtout cette quantité égalait celle que j'avais rencontrée dans les terrains soumis à l'influence des forces volcaniques, il devenait absolument démontré que l'origine de l'acide borique dans les eaux salines n'avait aucune relation avec les phénomènes volcaniques. Je devais, dès lors, examiner cette partie de la question avec un soin tout particulier et emprunter au plus vaste champ possible les matériaux sur lesquels porteraient mes recherches. Ces

matériaux sont de deux ordres : 1° des eaux mères obtenues artificiellement par la chaleur dans les usines où l'on extrait industriellement le sel des eaux salines ; 2° des eaux salines naturelles, telles qu'elles sortent de terre et dont la plus grande partie sont employées comme eaux médicinales.

I. — *Eaux mères.*

Eaux mères de Salins (*Jura*). — Les eaux mères de Salins correspondent complètement à celles de Salies comme origine. Dans les deux cas, ce sont des eaux qui résultent de l'évaporation à feu nu d'eaux salées naturelles et qui restent comme résidu quand on a extrait tout le sel industriellement séparable. J'ai choisi comme type les eaux de Salins, d'abord parce qu'elles se minéralisent en plein trias, mais surtout parce qu'elles sortent au centre d'une région sédimentaire absolument normale, dans laquelle l'action des forces éruptives ne s'est jamais manifestée sous aucune forme, ni de près ni de loin.

Comme aspect extérieur, les eaux mères de Salins diffèrent beaucoup de celles de Salies ; elles ne sont pas sensiblement colorées, tandis que celles de Salies sont brunes ; elles sont fluides presque comme de l'eau de mer, alors que celles de Salies montrent une viscosité huileuse prononcée ; elles renferment peu de matière organique en dissolution, tandis que celles de Salies en contiennent beaucoup ; mais, en réalité, les analogies fondamentales sont très grandes. Le poids spécifique des eaux de Salins est 1,26, celui des eaux de Salies 1,28 ; 1^{lit} d'eau de Salies contient, à l'état de chlorure, 206^{gr} de chlore ; 1^{lit} d'eau de Salins en renferme 177^{gr}.

Acide borique. — Après une série de déterminations systématiques que je passe sous silence, je suis arrivé à la limite suivante : *un* centimètre cube de l'eau mère de Salins a été évaporé à siccité et le résidu brut partagé à

vue d'œil en cinq parties égales. Chacune de ces parties a donné, de la manière la plus nette, le spectre de l'acide borique, et plusieurs fois pour chacune d'elles. Les eaux mères de Salins sont au moins aussi riches en acide borique que celles de Salies et, sous ce rapport, ne sont pas inférieures aux eaux mères des marais salants de la période moderne.

Depuis des siècles on exploite d'une façon très active le sel à Salins ; depuis le commencement de la période géologique actuelle, les sources salées de cette localité n'ont pas cessé de couler ; on peut se figurer dès lors quelle énorme quantité d'acide borique est sortie du sol dans cette seule petite région.

Eau mère de Montmorot (Jura). — L'eau de Montmorot, comme celle de Salins, se minéralise dans le trias, en dehors de toute influence volcanique. A tous les points de vue, du reste, l'eau mère de Montmorot est presque identique à celle de Salins. Elle est limpide, fluide, presque incolore ; son poids spécifique est 1,27 ; elle renferme, à l'état de chlorure, 188gr de chlore par litre.

Acide borique. — En opérant sur le résidu insoluble de l'évaporation d'un seul centimètre cube de cette eau mère, j'ai pu faire apparaître plusieurs fois et de la manière la plus nette le spectre de l'acide borique ; en partant toujours de *un* centimètre cube, on peut produire plus de dix fois la coloration verte caractéristique de cette substance.

II. — *Eaux salines naturelles.*

Sud-est de la France. — Dans cette région, que j'étudie depuis près de vingt ans, existent plusieurs eaux salines connues et un bien plus grand nombre non moins importantes à tous les points de vue, mais complètement inconnues. Je vais d'abord les examiner au point de vue de l'acide borique, en attendant le jour prochain, j'espère,

où je pourrai faire connaître leur composition complète.

Eau de Castellane. — Cette eau, notablement plus minéralisée que celle de Digne et celle de Gréoulx, est tellement abondante qu'en sortant de la montagne elle met en mouvement un moulin à farine, et cela toute l'année; l'eau mère préparée avec cette eau renferme de l'acide borique en proportion considérable.

Eau de Moriès et eau de Gévaudan (*Basses-Alpes*). — Ces eaux ont une salure énorme : celle de Moriès renferme à l'état de chlorures 110gr de chlore par litre, et celles de Gévaudan 85gr. Ces eaux ne coulent pas au dehors, elles se réunissent dans des puits. Il est bien évident qu'il se passe là en petit ce qui se fait en grand dans certaines salines, notamment à Bex (Suisse); les eaux pluviales dissolvent peu à peu les sels des terrains dans lesquels les puits sont ouverts, et cela par une véritable imbibition; il résulte de ce travail qu'au bout d'un temps suffisamment long les eaux arrivent à être presque saturées. J'ai préparé, avec les eaux de Moriès et de Gévaudan, des eaux mères correspondant à peu près à celles qu'on obtient industriellement dans la fabrication du sel; elles se sont montrées aussi riches en acide borique que celles de Salies et de Salins.

Eaux salines du Var. — J'ai examiné cinq eaux salines du département du Var. En les traitant comme celles des Basses-Alpes, j'ai obtenu tout à fait le même résultat au point de vue de l'acide borique.

Eau de Gréoulx. — Le résidu obtenu par l'évaporation de 250cc de l'eau de Gréoulx m'a permis d'obtenir de la façon la plus caractérisée le spectre de l'acide borique.

Eau de Digne. — Le spectre de l'acide borique apparaît de la manière la plus nette avec le produit de l'évaporation de 100cc de l'eau de Digne.

Eau d'Uriage (*Isère*). — Cette eau célèbre est exceptionnellement riche en acide borique. Il suffit du résidu

provenant de l'évaporation de 10^{cc} d'eau pour obtenir d'une façon nette le spectre de l'acide borique.

Eau de Birmensdorff (Suisse). — Cette eau est aussi riche en acide borique que celle d'Uriage.

Eau de Wildegg (Suisse). — De toutes les eaux naturelles que j'ai examinées, celle de Wildegg est la plus riche en acide borique. Avec le résidu insoluble laissé par l'évaporation de 10^{cc} d'eau de Wildegg, j'ai obtenu un spectre de l'acide borique, dont l'intensité et la durée l'emportaient notablement sur celles des spectres obtenus dans les mêmes conditions avec l'eau de Birmensdorff et celle d'Uriage.

Les eaux salines comprises dans la division précédente se minéralisent toutes dans l'horizon salifère du trias; mais, avant de formuler la conclusion générale qui ressort de leur étude telle qu'elle vient d'être exposée, j'ai voulu compléter la question autant qu'il était en moi, et pour cela j'ai encore examiné deux eaux célèbres, celles de Friedrichshall et celle de Hombourg; voici pourquoi : ces eaux, comme les précédentes, sortent en plein terrain salifère, mais les régions où elles sourdent ont été soumises à des actions volcaniques bien caractérisées; il y avait dès lors, on le comprend, un grand intérêt à s'assurer si ces roches volcaniques avaient eu une influence appréciable au point de vue de l'apport de l'acide borique.

Eau de Friedrichshall. — J'ai tout d'abord cru que, au moins comme coïncidence, l'influence dont il vient d'être question devait être prise en considération pour les eaux de Friedrichshall. En effet, mes premiers essais sur ces eaux m'ont immédiatement montré qu'elles renferment de l'acide borique en quantité bien supérieure à celle que j'avais rencontrée dans les eaux naturelles les plus riches à ce point de vue. L'eau qui a servi à mes recherches est celle qu'on vend en France dans les dépôts d'eaux minérales; elle porte tous les caractères extérieurs de l'authen-

ticité, y compris la signature C. Oppel et Cie; mais quelques essais qualitatifs m'ont bientôt donné la certitude que l'eau sur laquelle j'expérimentais était une eau complètement différente de celle dont Liebig avait donné l'analyse en 1847 et qui figure dans tous les Traités. Ainsi, pour s'en tenir à l'élément à la fois le plus caractéristique au point de vue de l'eau et le plus facile à doser au point de vue chimique, le chlore, la différence est énorme. Liebig en avait trouvé $7^{gr},95$ dans 1^{lit} d'eau de Friedrichshall : celle sur laquelle j'ai opéré en renfermait, pour le même volume, $17^{gr},75$, c'est-à-dire un poids près de deux fois et demie aussi considérable. Je considère comme certain que l'eau qui m'a été livrée sous le nom d'eau de Friedrichshall est un liquide contenant une forte proportion d'eau mère artificielle.

Eau de Hombourg. — Malgré sa forte minéralisation, l'eau de Hombourg est une des plus pauvres en acide borique parmi celles que j'ai examinées; il faut opérer au moins sur 50^{cc} pour obtenir un résultat net au point de vue de l'acide borique, et même, si avec cette quantité la réaction spectrale ne laisse rien à désirer, le spectre de l'acide borique est plus faible et persiste moins longtemps que celui qui est donné par le produit de l'évaporation de 10^{cc} d'eau d'Uriage, de Birmensdorff et surtout de Wildegg. Le résultat précédent fourni par l'eau de Hombourg annule complètement celui que m'avait donné l'eau de Friedrichshall, même dans le cas infiniment peu probable où cette dernière eau serait de l'eau naturelle. L'eau de Hombourg, en effet, bien qu'elle sorte d'une région volcanique, renferme plus de cinq fois moins d'acide borique que celles d'Uriage, de Birmensdorff et de Wildegg, qui se minéralisent dans des terrains n'ayant jamais été soumis à ces influences. Il est donc impossible de mettre plus complètement en évidence l'absence totale de toute espèce d'action exercée par les phénomènes volcaniques sur l'origine de

l'acide borique dans les terrains où il est concentré aujourd'hui.

Pour que dans le plan de recherches que je me suis tracé l'étude de l'acide borique soit complète, il me reste à montrer dans quelle mesure et sous quel état de dissémination l'acide borique existe dans la formation primordiale et dans les terrains sédimentaires *non salifères*. Cette étude très avancée et qui sera publiée prochainement me permet de dire, dès aujourd'hui, que l'acide borique existe dans ces terrains, mais en quantité excluant toute espèce de comparaison comme infériorité avec ce qui a lieu sous ce rapport dans les terrains salifères.

CONCLUSION.

Les terrains salifères sont riches en acide borique et, à ce point de vue, hors de toute comparaison avec les terrains sédimentaires non salifères. Sous ce rapport, il n'y a pas la moindre différence entre les terrains salifères qui ont été soumis à l'action des forces volcaniques et ceux qui sont toujours restés absolument en dehors de leur action. Les eaux salines naturelles du midi de la France, du Dauphiné, du Jura, de la Suisse, de l'Allemagne, etc., minéralisées dans des terrains demeurés constamment en dehors des actions éruptives, sont aussi riches en acide borique que celles des terrains ophitiques et serpentineux (avec ou sans émanations gazeuses) de l'Engadine et des Pyrénées. Les eaux mères de Salins et de Montmorot (Jura) renferment autant d'acide borique que celles de Salies et de la Sicile. L'action des roches volcaniques bien définies comme en Italie, l'action des roches dont l'origine éruptive est contestée comme celles de l'Engadine et des Pyrénées, l'action des émanations gazeuses en relation plus ou moins certaine avec les phénomènes volcaniques sont sans la moindre influence sur la quantité d'acide borique con-

tenue dans les terrains qui ont été soumis à ces complexes influences. Un seul fait d'observation ne subit aucune exception, une seule relation reste constante, c'est *la* CONCENTRATION *de l'acide borique dans les terrains salifères*, *et* EXCLUSIVEMENT *dans ces terrains*.

En rapprochant ce résultat général de celui que j'ai fait connaître en 1877, la concentration de l'acide borique dans les estuaires des mers modernes à mesure que les eaux s'évaporent, on est naturellement conduit à cette conclusion définitive :

L'acide borique existant dans les terrains sédimentaires, toujours associé à des substances salines plus ou moins complexes, a absolument la même origine qu'elles; comme elles il provient de l'évaporation spontanée, à la température ordinaire, des eaux des anciennes mers.

MÉMOIRE SUR L'ÉCOULEMENT DU GAZ ET SUR QUELQUES PROPRIÉTÉS DES FLAMMES;

PAR M. NEYREUF.

PREMIÈRE PARTIE.

Les lois de l'écoulement du gaz, par un orifice percé en mince paroi, sont comprises dans la formule

$$V = \sqrt{2g\frac{a}{d}},$$

dans laquelle a représente l'excès de pression du gaz exprimé en colonne d'air, d la densité du gaz, celle de l'air, dans les conditions de l'expérience, étant prise pour unité.

Ces lois ont été l'objet de nombreuses vérifications ex-

périmentales qui ne laissent aucun doute sur leur rigueur, dans le cas d'excès peu considérables de pression. On peut donc, sous cette réserve, les appliquer dans les conditions les plus particulières, sûr de trouver des résultats théoriques que confirmera l'expérience.

Examinons ce qui doit se produire lorsque l'écoulement d'un gaz se fait simultanément par deux orifices situés à des niveaux dont la distance verticale est h.

Si l'on appelle a l'excès de pression du gaz sur la pression atmosphérique au niveau supérieur, la vitesse d'écoulement pour le niveau le plus élevé sera représentée par

$$V = \sqrt{2g\frac{a}{d}};$$

pour l'orifice le plus bas on aura

$$(1) \qquad V' = \sqrt{\frac{2g}{d}[a - h(1 - d)]},$$

V' étant plus grand ou plus petit que V, suivant que d sera plus grand ou plus petit que 1.

Soit $d > 1$; il semble qu'en dehors de cette différence entre V et V' on ne puisse rien conclure de particulier, et il est constant d'un autre côté que, pour une valeur suffisante de h, V doit devenir nul.

Changeons le mode de notation, et appelons b l'excès de pression du gaz au niveau le plus bas, nous pourrons écrire

$$V' = \sqrt{2g\frac{b}{d}}$$

et V devient alors

$$V = \sqrt{\frac{2g}{d}b - h(d - 1)},$$

valeur qui s'annule pour

$$b = h(d - 1).$$

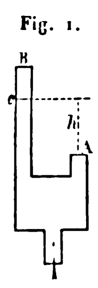
Si

$$b < h(d-1),$$

la valeur de V devient imaginaire. Il est facile d'interpréter ce résultat; dans ces conditions, en effet, l'air extérieur rentre par l'orifice le plus élevé jusqu'à ce qu'il soit arrivé à une distance h du niveau inférieur, et alors c'est par ce dernier orifice seul que l'écoulement continue.

On peut se représenter la chose en supposant que l'on ait affaire à un liquide, de l'eau par exemple, qui s'écoulerait (*fig.* 1) par les deux ouvertures A et B. Il est clair

Fig. 1.



que l'écoulement s'arrêterait par B lorsque la différence h des niveaux du liquide serait égale à la pression même qui produit l'écoulement.

Soit $d < 1$, alors la formule (1) est applicable telle quelle et l'on voit que les choses sont renversées, c'est-à-dire que l'écoulement persistera seul par l'orifice supérieur quand on aura

$$(2) \qquad a - h(1-d) = 0,$$

la valeur limite de la vitesse devenant alors

$$V = \sqrt{\frac{2g}{d} h(1-d)}.$$

L'équation (2) étant du premier degré donnera pour l'une des quantités a, h et d des valeurs admissibles en

fonction des deux autres. Si $d = 0,5$ et $h = 0^m,10$, on trouve, pour a, $0^m,05$. Cette valeur exprimée en colonne de mercure ne dépasse pas $0^{mm},5$, et l'on pourrait craindre que l'expérience ne pût permettre de rendre sensible l'effet d'une aussi faible différence de pression. Il n'en est rien, comme nous le verrons plus loin.

Si l'on a

$$a < h(1 - d),$$

la valeur du V' devient imaginaire. Il est visible que, dans ce cas, l'air extérieur doit rentrer par l'orifice inférieur, et que les circonstances de l'écoulement se trouveront notablement modifiées, sans permettre, comme dans le cas précédent, de retour vers un régime normal. L'afflux de l'air extérieur, en effet, exaltera d'abord le débit par l'orifice supérieur, puis, la proportion d'air augmentant, un mélange des deux gaz se produira et se trouvera entraîné avec une vitesse que ne donne plus la formule de Bernoulli.

Il est remarquable de prévoir une aspiration par écoulement de gaz dans des conditions si différentes de celles où l'on doit se placer d'ordinaire, et que réalisent les souffleries.

Vérifications expérimentales. — Pour réaliser le cas où d est plus grand que 1, il suffit de prendre un appareil à production continue d'acide carbonique. L'afflux gazeux est dirigé dans un flacon à trois tubulures muni de trois tubes (*fig.* 2).

Le premier, A, sert à l'arrivée du gaz, les deux autres, B et C, bien égaux en diamètre et en longueur, réalisent les deux ouvertures à niveaux différents.

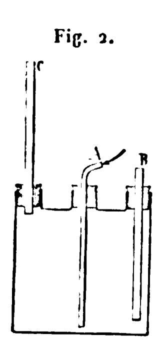
Communiquant avec A, se trouve un robinet à cadran dont l'emploi est commode pour diminuer graduellement l'arrivée du gaz.

On constate facilement avec cet appareil que pour une

fermeture convenable du robinet, de sorte que b soit assez petit, tout l'écoulement a lieu par B, alors que par C il ne sort rien.

Le cas où d est plus petit que 1 se prête à des vérifications plus nombreuses, plus commodes et plus satisfai-

Fig. 2.



santes. On fait arriver par A du gaz d'éclairage dont la densité est environ 0,6, pris aux tuyaux ordinaires de distribution. Si l'on vient à enflammer les deux jets gazeux, on constate à la simple inspection, et sans qu'il soit besoin de recourir au photomètre, que les deux flammes, sensiblement égales pour un débit un peu notable, ne tardent pas à devenir inégales au fur et à mesure que le débit se ralentit. La flamme en B s'annihile presque et même s'éteint alors que celle en C conserve encore (la distance verticale des deux orifices ne dépassant pas $0^{m}.20$) une grandeur comparable à celle de la flamme d'une bougie.

On peut remplacer la disposition de l'expérience précédente par l'emploi d'un simple tube en Y. En réduisant graduellement les flammes produites à l'extrémité des deux branches de l'Y, on arrive à éteindre la plus basse, tandis que la plus haute continue à briller d'un éclat très appréciable.

Sous ces deux formes, l'expérience est très démonstra-

tive, soit qu'on la considère au point de vue de l'écoulement du gaz, soit qu'on veuille la faire servir à une démonstration bien concluante de leur pesanteur. Le dernier mode d'expérience m'a donné l'idée de la construction d'un niveau à gaz, qui ne le cède en rien, pour la sensibilité, aux niveaux à liquides et qui peut remplacer sans trop de désavantage le cathétomètre dans l'installation de supports d'instruments de précision.

Le niveau à gaz se compose d'un tube en Y, relié au moyen de caoutchoucs bien égaux, à deux becs bien identiques à grosse ouverture. On place chacun des becs sur les deux parties dont on veut apprécier la différence d'altitude. Les flammes, à mesure que le débit du gaz diminue, accusent bientôt des différences sensibles, si les ouvertures d'écoulement ne sont pas au même niveau. En réduisant convenablement les flammes, on peut ainsi apprécier des différences de l'ordre des dixièmes de millimètre. J'ai pu, d'après les seules indications des flammes, placer les deux becs, alimentés par de longs tubes en caoutchouc et fort éloignés l'un de l'autre, de telle sorte que le cathétomètre n'indiquait entre eux aucune différence d'altitude.

L'expérience réussit du reste avec les tuyaux de conduite ordinaires du gaz. Si l'on allume divers becs, disposés d'une manière quelconque dans un laboratoire, on les voit, en fermant graduellement le robinet du compteur, s'éteindre successivement par ordre inverse d'altitudes. On pourrait sans doute utiliser cette expérience, dans certains cas, pour la recherche des fuites, et mieux pour s'assurer du bon état d'une série de tuyaux et de robinets. On devrait, en effet, dans le cas de fermetures satisfaisantes, constater, au moyen du robinet à cadran installé sur le conduit principal de distribution, que le bec placé au niveau le plus bas ne cesse de brûler que lorsque la clef du robinet est au zéro de la graduation.

Bennevides a constaté depuis longtemps que les becs de gaz de Lisbonne donnaient des flammes dont l'éclat variait avec l'altitude. Un jour même, sans doute pour insuffisance de pression, la ville ne put être éclairée que vers les régions les plus hautes; les becs placés dans les parties basses ne purent pas s'allumer.

Flammes rentrantes. — La disparition de la flamme, à l'orifice inférieur, pour une valeur déterminée de la pression, n'est pas un fait constant et dépend de la grandeur de l'orifice aussi bien que de l'épaisseur des parois. Si le diamètre de l'orifice est assez grand, la flamme très réduite, annihilée presque à l'état de surface plane, continue à brûler.

Si l'on s'arrange, en diminuant a de telle sorte que l'on ait

$$a - h(1 - d) < 0,$$

l'air rentrant refoule la flamme jusqu'à l'ouverture intérieure de la plus basse tubulure, et l'on peut obtenir deux flammes qui persistent indéfiniment. Il est bon, pour mieux réussir, de recourber légèrement l'extrémité de la tubulure où brûle la flamme intérieure, afin que les produits de la combustion, se trouvant entraînés vers l'orifice supérieur, ne fassent pas obstacle à l'accès de l'air.

En disposant le robinet à cadran de manière que la flamme intérieure corresponde exactement à l'ouverture M (*fig.* 3), il n'est pas rare de voir se produire en M des vibrations. Ces vibrations amènent en A des pulsations synchrones, et produisent un son grave peu intense.

Cette variété d'harmonica peut, du reste, produire de beaux sons, en substituant au flacon un tube cylindrique pour lequel h soit assez grand. Dans ces conditions, on peut avoir la flamme rentrante avec un débit assez considérable. La *fig.* 4 représente la disposition adoptée.

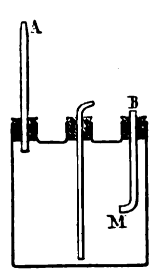
Un tube de verre CB porte à sa base un tube en T mé-

tallique, recevant le gaz par D. Deux flammes peuvent être produites en A et en C pour une pression convenable. En diminuant cette dernière, la flamme A rentre et se maintient en O, animant d'un mouvement vibratoire la masse gazeuse en BC. La flamme en C ne présente aucun aspect particulier quand le son se fait entendre.

Le même résultat peut s'obtenir encore avec des tubes de cuivre portant à la base une fente perpendiculaire à l'axe.

Dans ces phénomènes acoustiques, la combustion a une influence au moins égale à celle du remous gazeux; mais

Fig. 3.



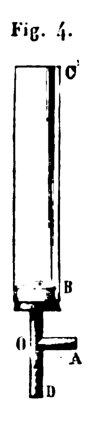
nous renvoyons à plus tard l'examen des causes de production du son pour indiquer d'autres expériences relatives au cas où on laisse, soit par B (*fig.* 3), soit par A, libre accès à l'air, en ne faisant brûler que la flamme supérieure.

Remous gazeux. — Si, au moyen du flacon à trois tubulures, en n'allumant à l'origine que la flamme supérieure, nous produisons un afflux intérieur d'air, nous verrons la flamme s'exalter d'abord, puis diminuer d'éclat, formée qu'elle est par un gaz de plus en plus riche en air. On conçoit que l'on arrive ainsi à la production d'un mélange détonant; mais, si l'orifice est assez étroit, la combustion pourra ne pas se propager à l'intérieur, et pendant quelque temps on observera un va-et-vient rapide de la flamme, suivi d'un bourdonnnement très sensible.

Ici se produit très nettement la suite de détonations que l'on a donnée d'abord comme cause à l'harmonica chimique. Les sons que produisent quelquefois les becs de gaz au moment où on les allume ont sans doute une origine analogue. Il brûle, en effet, au début un mélange tonnant de gaz résiduel et d'air introduit dans les tuyaux.

L'expérience prend une forme remarquable et peut se répéter sans danger de la manière suivante. Un tube en T, comme dans la *fig.* 4, est surmonté d'un tube de verre de

Fig. 4.



petit diamètre et reçoit par la partie inférieure un courant d'hydrogène. On produit, grâce à la faible valeur de d, plus facilement qu'avec le gaz d'éclairage, la rentrée de l'air. Suivant que les proportions d'air introduit sont plus ou moins considérables, on voit une détonation se produire par la combustion simultanée de toute la masse gazeuse intérieure, ou un refoulement graduel de la flamme qui revient jaillir à l'extrémité supérieure après s'être abaissée jusqu'à l'orifice de la prise d'air, ou un mouvement oscillatoire de moindre amplitude, mais de rapidité plus grande, ou enfin production d'un son tout à fait comparable à celui de l'harmonica. Il n'est pas rare, dans ce dernier cas, de voir deux flammes, l'une extérieure, un peu agitée,

l'autre, située à $0^{m},02$ au-dessous, véritable source du son, et qui paraît douée d'une fixité remarquable.

Ces divers cas ne peuvent pas être obtenus avec le gaz d'éclairage, qui ne donne jamais que la détonation totale quand le mélange gazeux est assez riche en air.

Il est remarquable de voir l'air extérieur entraîné par le courant gazeux principal et se mélanger assez rapidement avec lui, soit pour faire pâlir la flamme, soit pour produire une détonation, suivant la quantité introduite. On peut produire ainsi des flammes très constantes et très chaudes; malheureusement il faut que la hauteur du tube soit très grande pour avoir un débit un peu notable.

Flammes sensibles. — Un cas de flamme rentrante, permettant, par l'emploi d'un simple bec Bunsen, alimenté par le gaz ordinaire, d'obtenir une flamme sensible, semble devoir se rattacher à ces différents phénomènes. Voici comment on réalise la flamme sensible.

On tourne la virole d'un bec Bunsen, de manière qu'il brûle à blanc, puis on diminue graduellement le jet gazeux. On arrive bientôt à un débit pour lequel la flamme très agitée paraît animée d'un mouvement de rotation tout le long des bords du bec. Un son émis rend son allure ordinaire à la flamme, qui est, comme certaines flammes de Tyndall, de sensibilité inverse.

A partir de ce moment, si l'on diminue très peu l'afflux du gaz, la flamme se divise en deux, l'une extérieure, plus élancée et moins éclatante, l'autre rentrante, qui échauffe rapidement les parois du bec. La flamme est alors sensible directement et la moindre vibration sonore un peu aiguë rabat la portion extérieure, rehausse la portion intérieure de manière à reconstituer, tant qu'elle persiste, une flamme ordinaire. Le maximum de sensibilité a lieu au moment où cesse la période agitée signalée plus haut. En continuant à diminuer l'afflux gazeux, le système des deux flammes se maintient encore, mais la sensibilité est dimi-

nuée, et l'on peut disposer les choses de manière que la flamme ne soit actionnée que par un son d'intensité déterminée. Il arrive enfin un moment où les deux flammes se rejoignent et où la combustion reprend l'allure normale.

J'ai pu utiliser cette flamme à la démonstration des lois de la réflexion et de la réfraction du son aussi bien qu'à celle des interférences sonores. Pour la réflexion, on dispose au foyer d'un miroir sphérique un timbre dont le marteau est commandé par un mouvement d'horlogerie, et au foyer conjugué une flamme de sensibilité convenable, c'est-à-dire insensible aux vibrations sonores à la distance qui la sépare de la source du son. On la voit très nettement se rabattre à chaque coup du marteau.

La disposition est facile à imaginer pour la réfraction et les interférences, en se servant de la lentille de Sondauss ou simplement d'un ballon en caoutchouc, gonflé d'acide carbonique dans le premier cas, et, dans le second, de la caisse à deux ouvertures de M. Desains. Il est avantageux, dans toutes ces expériences, pour conserver assez longtemps une sensibilité déterminée, de supprimer toute disposition tendant à gêner le mouvement du gaz, en dehors du robinet à cadran, et de prendre des becs épais à pied massif, de telle sorte que l'échauffement soit moindre.

J'espère pouvoir me rendre assez maître de la sensibilité de ces flammes pour les employer à la mesure de l'intensité des ondes sonores réfléchies, mais mes recherches ne sont pas encore assez avancées pour que je puisse ici faire autre chose que prendre date.

Il n'y a dans ces phénomènes, en dehors de l'échauffement du bec, rien que l'on doive attribuer à la combustion, car les expériences réussissent aussi bien quand on enflamme le jet gazeux à une assez grande distance de l'ouverture, en ayant soin de maintenir la flamme isolée par l'interposition d'une toile métallique. Le mouvement de rabattement se continue dans ces conditions, rappelant l'apparence de

la flamme sensible de M. Govi. On ne peut pas non plus faire intervenir des différences de pression dues à la densité moindre de la flamme ou des produits gazeux qui la terminent, car rien n'est changé si l'on écrase la flamme par une large plaque métallique placée au voisinage de l'ouverture.

Tout se passe donc dans l'intérieur du bec. Se trouve-t-on ici en présence d'un effet d'entraînement analogue à ceux étudiés par R. Mallet (*Institut,* 1836, p. 7), et faut-il attribuer au jeu du robinet une augmentation dans la vitesse de sortie qui favorise une aspiration latérale permettant la rentrée de l'air? Je ne le pense pas, car il est bon, pour avoir des effets mieux marqués, de laisser entre le bec et le robinet à cadran une certaine longueur de caoutchouc. Ne semble-t-il pas naturel d'admettre que le jet gazeux interne se subdivise en deux, l'un central, mais généralement incliné par suite de dissymétrie dans l'arrangement des pièces, l'autre pariétal? Quand l'excès de pression a est suffisant, l'écoulement a lieu par les deux subdivisions, mais, pour un excès assez faible, le cas

$$a - h(1 - d) < 0$$

se trouve réalisé, et la flamme rentrante doit se produire. h est ici très petit, ne dépassant pas $0^m,1$, mais a, par suite du frottement contre les parois, ne doit pas être pris le même pour les deux jets : il est notablement plus faible pour le jet pariétal, de telle sorte que la rentrée de l'air peut se produire même pour une petite valeur de h.

Quand le débit est très restreint, a étant très petit même pour le jet central, on conçoit que l'écoulement puisse se produire de nouveau à gueule-bée par simple expansion de gaz.

Quelle est l'influence des vibrations sonores? Elle est sans doute du même ordre que celle que démontrent sur les veines liquides les expériences de Savart.

Une autre flamme sensible [1], due bien nettement, elle, à l'aspiration que peuvent produire les jets gazeux, peut être réalisée de la manière suivante.

On dispose horizontalement un bec Bunsen et, après avoir rendu béantes les prises d'air, on le fait brûler en dedans. La flamme sort avec l'aspect particulier que l'on connaît et se redresse à partir de l'ouverture. En fermant graduellement la virole, et alors que la fermeture est très près d'être devenue complète, on voit la flamme s'allonger en dard horizontal. Elle est alors devenue sensible et se redresse au moindre bruit. La force d'aspiration détermine, dans ces conditions, un afflux d'air très rapide agissant et par sa vitesse et par la combustion antérieure qu'il produit, pour amener une pression dans le sens de la tubulure capable de coucher la flamme.

Au point de vue des variations de sensibilité, cette flamme est d'un usage bien moins commode que la première.

Écoulement dans les tuyaux de conduite. — Les lois de l'écoulement du gaz par des tuyaux rectilignes et cylindriques ont été étudiées par Girard, d'Aubuisson, Graham, Meyer, soit au point de vue du rendement industriel, soit en ayant pour objectif, dans les tubes capillaires, la détermination de constantes en relation avec la théorie dynamique du gaz. Les expériences, dans les procédés ordinaires, sont des plus complexes et exigent des déterminations nombreuses de température et de pression aussi bien que des corrections laborieuses. Il m'a paru intéressant de vérifier ces lois par un procédé photométrique, dans lequel les variations de toute nature sont négligeables et qui rappelle ceux usités pour l'évaluation des résistances électriques.

---

(1) Cette flamme sensible n'est qu'une variété de la flamme sensible de Tyndall (voir *Le son*, par Tyndall, traduction Moigno, p. 250).

Du gaz d'éclairage, pris aux tuyaux de distribution, traverse une éprouvette à pied, renfermant de la ponce sulfurique et une colonne de chaux vive, afin de perdre son humidité et toute particule vésiculaire. Il passe ensuite dans un tube en Y dont les deux branches sont en communication avec les deux tubes dont on veut comparer les résistances, et qui sont reliés chacun à l'un des becs utilisés déjà pour le niveau à gaz. Il est clair que les deux flammes produites sur les deux becs, placés exactement au même niveau, seront égales d'intensité au photomètre, quand les résistances des tubes seront égales.

On peut par tâtonnements rechercher les longueurs équivalentes des deux tubes ; on peut aussi les déterminer à l'avance par la formule de Girard, qui donne

$$(1) \qquad \frac{d^5}{l} = \frac{d'^5}{l'}.$$

On trouve des deux manières des résultats satisfaisants pour des tubes de verre et de cuivre dont les diamètres ont varié de $0^m,015$ à $0^m,005$, les longueurs variant de 2^m à $0^m,25$. Les tuyaux en caoutchouc, avec lesquels j'espérais pouvoir opérer sur de grandes longueurs, ne donnent rien de net. Peut-être que l'élasticité de la substance a une influence notable, et que les rugosités de la paroi introduisent des résistances d'un ordre spécial.

Quand le diamètre des tubes varie de $0^m,004$ à $0^m,002$, la relation ci-dessus n'est plus satisfaite : il faut, pour retrouver des résultats constants, prendre des tubes de grande longueur, et la relation est représentée par

$$(2) \qquad \frac{d^3}{l} = \frac{d'^3}{l'}.$$

Voici une détermination, parmi beaucoup d'autres, permettant de se faire une idée de la confiance à accorder aux résultats :

Longueur expérimentale.	Formule 1.	Formule 2.	Formule 3.	Diamètre.
mm				mm
1635	1635	1635	1635	3,401
970	690	979	876	2,867

Il y a, dans ces conditions, un minimum remarquable de la résistance, correspondant sans doute à l'établissement du régime linéaire, sans que l'action retardatrice des forces capillaires (en prenant ce dernier mot dans sa plus large acception) se fasse encore sentir d'une façon efficace. Girard a donné, pour les liquides, avec des tubes de $2^{mm},96$ et de $1^{mm},83$, un résultat analogue, mais moins net, puisque le rapport $\frac{d^3}{l}$ variait d'un tube à l'autre.

Pour des valeurs du diamètre peu supérieures à $0^{m},001$ et au-dessous, c'est la loi de Poiseuille que l'on retrouve, correspondant à la relation

3 $$\frac{d^4}{l} = \frac{d'^4}{l'}.$$

Voici quelques vérifications :

Longueur expérimentale.	Formule 1.	Formule 2.	Formule 3.	Diamètre.
mm				mm
905	905	905	905	1,263
380	311	477,4	385	1,020
		Autre série.		
462	462	462	462	0,7950
305	266,4	334,5	300	0,7139
185	151	236,4	189	0,6359

Pour des diamètres plus petits, la loi de Poiseuille, comme pour les liquides, s'applique à des longueurs beaucoup plus petites [1].

[1] *Voir*, dans ce Recueil, le Mémoire de M. Duclaux sur l'*Écoulement des liquides*.

Le procédé est des plus sensibles, et l'on observe des différences très notables en faisant varier seulement de $0^m,002$ les longueurs ci-dessus. Une cause d'erreur assez importante peut provenir de l'inégal échauffement des becs. J'ai longtemps été arrêté par des résultats irréguliers dus uniquement à cette circonstance que l'un des becs était soudé plus intimement à son support, et s'échauffait moins dans le cours des expériences. Il est indispensable d'essayer au préalable les deux becs dont on fait usage, en prolongeant une expérience; l'identité des deux flammes doit se maintenir jusqu'au bout.

Le bec le plus chaud donne, dans des conditions théoriques d'égal débit, une flamme trop éclairante, et l'on sait, d'après les recherches de M. Bontemps, que la chaleur doit produire une diminution de dépense. Je ne traiterai point ici le cas de la variation, avec la température, du coefficient de frottement des gaz, je me bornerai aux expériences moins théoriques suivantes :

Si l'on place, dans des étuves de Gay-Lussac, deux tubes dérivés, bien égaux, trois cas peuvent se présenter :

1° Si les tubes sont de gros diamètre, le débit est augmenté du côté du tube le plus chaud, sans doute à cause de l'accroissement prédominant du diamètre. Si le courant gazeux devient assez lent, l'action de la chaleur diminue et peut même devenir négative

2° Si les tubes sont de petit diamètre, l'écoulement est toujours retardé dans le tube chauffé. Le retard augmente à mesure que le diamètre diminue, et, pour les tubes capillaires, on peut, par la diminution d'éclat de la flamme, apprécier une différence de température d'une fraction de degré.

3° Avec des tubes de $0^m,004$ à $0^m,005$, l'écoulement gazeux ne paraît pas influencé par une différence considérable de température, à la condition que la rapidité de l'écoulement soit assez grande.

On voit clairement, par ces résultats, qu'il y a antagonisme entre l'effet de dilatation du tube et celui de l'échauffement plus ou moins complet du gaz qui circule, le premier amenant une diminution, le second un accroissement dans la résistance.

J'ai essayé, mais inutilement, de reproduire les trois expériences précédentes avec des liquides très dilatables, au moyen de tubes fins et longs. J'ai toujours observé une augmentation rapide de la vitesse d'écoulement.

SECONDE PARTIE.

Sur quelques propriétés des flammes. — Une flamme produit sur le jet qui l'alimente deux effets contraires qui, en général, ne se compensent pas. Elle détermine un appel de gaz par le courant des produits dilatés qui la surmontent, et un refoulement par l'expansion même due à la combustion. On peut à volonté rendre prédominant l'un ou l'autre de ces effets, en modifiant la grandeur de l'orifice de sortie. Le refoulement est prédominant pour toute flamme à contour nettement conique; pour les flammes cylindriques et fourchues à leur extrémité, c'est l'appel qui l'emporte.

Ces résultats se vérifient facilement par l'emploi du flacon tritubulé (*fig.* 2), avec deux jets de gaz alimentés au moyen de deux tubes bien identiques et jaillissant au même niveau. Si l'on enflamme un seul des jets et que l'on compare au photomètre l'éclat de la flamme produite avec celui d'une bougie, on constate une notable augmentation dans l'éclairement du gaz, dès que l'on fait brûler simultanément le second jet. Point n'est besoin, du reste, d'une méthode aussi précise, que j'indique seulement comme ressource possible. On peut, à simple vue, constater dans certains cas une augmentation de longueur, qui va

jusqu'à la moitié de la grandeur primitive. C'est l'inverse qui se produit qaand les orifices ont de $0^m,004$ à $0^m,005$ de diamètre.

Un effet analogue doit résulter dans les expériences sur l'écoulement du gaz par des tuyaux de conduite, de la production des deux flammes ; mais, avec les précautions indiquées, les modifications apportées à la vitesse d'écoulement se compensent rigoureusement. Il n'en est pas toujours ainsi pour les expériences en mince paroi, mais la différence qui en résulte est négligeable vis-à-vis des actions spéciales que nous avons étudiées, dues aux différences de pression.

Harmonica chimique. — Si l'on produit au moyen du flacon deux flammes égales, on constate que le courant gazeux s'exalte pour la flamme que l'on entoure d'un tube formant cheminée.

L'effet d'augmentation dans le débit n'est cependant pas constant, et si des vibrations sonores se produisent, comme dans l'harmonica chimique, c'est la flamme non entourée du tube qui s'exalte. Son accroissement est permanent, et d'autant plus marqué que les vibrations de la flamme entourée ont plus d'amplitude. Le mouvement vibratoire a donc pour résultat, en dépit de l'action du tube comme cheminée, de diminuer le débit et d'augmenter par suite la pression interne du gaz. La cause du son de l'harmonica peut être attribuée au jeu régularisé du refoulement et de l'excès de pression interne qui l'accompagne ; mais il n'est pas permis de n'attribuer aucun rôle à la flamme elle-même dans la production des vibrations sonores.

Le mouvement vibratoire augmente le refoulement propre à la flamme, en rendant la combustion plus rapide. Ceci résulte d'expériences déjà anciennes sur l'état de vibration qui anime un mélange gazeux détonant dans un tube. Parmi les résultats concluants, consignés dans un autre Mémoire (*Memoires de l'Académie de Caen*), je

citerai le suivant : Un mélange, formé de 1^{vol} d'oxyde de carbone et de 1^{vol} d'oxygène, brûle sans bruit et avec lenteur dans une éprouvette ordinaire. Le même mélange donne lieu au contraire à une combustion très rapide quand on la produit dans un tube de plus petit diamètre, mais tel que l'inflammation à l'ouverture anime la masse du mélange gazeux de vibrations sonores.

Flammes sonores. — D'après ce que nous venons de voir, lorsque l'appel n'est pas prédominant, le gaz alimentant une flamme se trouve le plus généralement animé de deux mouvements inverses : l'un dû à la vitesse propre de l'écoulement, l'autre au refoulement de la combustion. En diminuant la vitesse d'écoulement, sans modifier la combustion, on peut espérer égaliser et régulariser ces mouvements, de manière à les transformer en vibrations sonores.

Il suffit, au moyen d'une ouverture un peu large, de produire une flamme cylindrique assez haute, pour observer vers la partie moyenne, là où la résistance de l'air a diminué la vitesse d'écoulement, des stries transversales très nettes. Si l'on vient à coucher horizontalement une pareille flamme, de manière à diminuer l'effet de l'appel, en le répartissant sur toute la longueur, il n'est pas rare de l'entendre produire un son grave en même temps qu'elle se partage en sillons longitudinaux fixes.

On retrouve ces sillons, mais non fixes et irréguliers, sur une flamme verticale produite avec l'ouverture précédente, mais le robinet de dégagement étant complètement ouvert. Un bruissement considérable accompagne seul ces mouvements violents et désordonnés de la flamme. Il n'est pas inutile de remarquer à ce sujet que, dans le cas d'un régime régulier d'écoulement du gaz d'éclairage pris aux tuyaux de distribution, la vitesse maximum d'écoulement ne correspond point au maximum d'ouverture et que l'on peut, en tournant convenablement un robinet, obte-

nir une flamme plus allongée. L'expérience vérifie très nettement ces différences de vitesse accompagnant l'occlusion partielle d'une prise de gaz, pourvu que la résistance propre de l'ouverture ne soit pas trop grande.

On peut encore, sans agir sur la dépense, diminuer la vitesse d'écoulement en rompant, à une petite distance de l'ouverture, le jet gazeux au moyen d'un corps solide arrondi. On obtient, en opérant ainsi, des flammes très nettement sonores. Mais le moyen le plus efficace est sans contredit le choc de deux flammes ([1]). Dans ce dernier cas, sans qu'il soit nécessaire de recourir à des pressions supérieures à la pression ordinaire du gaz d'éclairage, on peut produire des sons aigus intenses quand le choc a lieu vers la base des flammes; graves, quand il a lieu vers la partie moyenne. La hauteur du son varie du reste dans l'un et l'autre cas très facilement, avec le plus petit dérangement soit dans l'orientation, soit dans le débit des veines gazeuses.

Le cas du choc des flammes peut, semble-t-il, résumer tous les cas de production des flammes sonores. A cause des irrégularités de l'ouverture, un bec ordinaire un peu gros peut être considéré comme donnant passage à un nombre plus ou moins considérable de jets élémentaires inclinés les uns sur les autres. Il suffit, en effet, de mieux accuser ces jets différents par l'introduction dans le bec d'un tortillon de fer tordu pour obtenir des flammes sonores spontanément. En se reportant aux résultats que Savart a obtenus en faisant agir les vibrations sonores sur des nappes liquides que donne le choc de deux veines, ne serait-il pas possible de faire rentrer dans le cas du choc des flammes les expériences de flammes sensibles de Tyndall? Ce physicien prend en effet ou des flammes en queue

([1]) M. Barett (*Le son*, par Tyndall, traduction Moigno, p. 271) a déjà signalé les flammes sonores obtenues par le choc de deux veines gazeuses.

de poisson obtenues par le choc de deux veines gazeuses, ou des becs informes faits avec des tubes d'étain, et d'après les modifications inégales qu'amènent pour les veines élémentaires les vibrations sonores, on conçoit que l'on puisse réaliser les effets les plus divers, même des effets de rotation.

Mais revenons à nos flammes sonores, nous retrouverons bientôt les flammes sensibles à propos d'une propriété de résonance que j'ai constatée sur toutes celles dont j'ai pu disposer. Il est difficile de refuser à la flamme une influence directe dans les divers modes de production de flammes sonores que nous venons d'indiquer; mais est-elle la cause première du son? Il n'y a pas lieu de le penser. Il y a, en effet, production de vibrations sonores, par simple écoulement d'un gaz par une petite ouverture, comme Masson l'a démontré au moyen de tuyaux actionnés ainsi. Il y a vibrations produites quand un gaz choque contre un corps solide, comme aussi, et on peut le constater avant l'inflammation, quand deux jets gazeux choquent l'un contre l'autre. Ne suffirait-il pas, en conséquence, d'accorder à la flamme, dans les conditions spécifiées par nos expériences, un pouvoir renforçant spécial. Nos flammes, avec la fixité relative que leur donnent la faiblesse de l'appel et la prédominance du refoulement, sont assimilables à un amas de membranes élastiques élémentaires de tensions et de masses différentes, susceptibles par conséquent de vibrer sympathiquement pour un grand nombre de sons. Cette matérialisation de la flamme peut se justifier en remarquant qu'on y retrouve les éléments fondamentaux des membranes sonores, faibles masses, élasticité résultant du jeu des forces inverses qui la sollicite, enfin attraction cohésive de ses parties justifiée par la combinaison chimique elle-même.

Flammes à vibrations sympathiques. — On peut déjà ranger dans cette catégorie les flammes du comte Schaff-

gotsch, et aussi les flammes sensibles nues, qui rendent très nettement, comme on le reconnaît au moyen d'un résonateur, les sons qui les rabattent.

J'en ai obtenu d'autres, en réalisant par le choc de deux flammes un milieu essentiellement complexe, où une série assez étendue de sons pourra trouver des éléments renforçants.

Si l'on fait choquer deux flammes fournies par des becs irréguliers ou munis de tortillons de fil de fer, on n'obtient pas de sons nets directs, et il se manifeste un bruissement intense et confus incapable de laisser dominer un son particulier.

On réussit mieux avec deux flammes dont une seule est fournie par une ouverture irrégulière. Le son particulier à cette dernière se trouve le plus ordinairement renforcé; mais il n'est pas difficile, par un léger déplacement des tuyaux de conduite, d'éteindre le son et d'amener la flamme à l'état de sourd ronflement. Elle est apte dès lors à reproduire une série de sons, la gamme par exemple, sifflée même assez loin d'elle, et de répéter un air de musique. La note rendue n'est pas toujours à l'unisson du chant. Il arrive aussi que certaines notes se prolongent, circonstances qui donnent une allure toute singulière à ce chant de la flamme. Des modifications bien moins considérables que celles qui signalent les flammes sensibles accompagnent ces résonances. La partie bordant la région éclairante paraît seule modifiée, et il se forme une ou plusieurs ouvertures plus ou moins régulières, qui semblent les organes générateurs du son.

On réussit également bien avec deux becs dont les ouvertures régulières sont percées en mince paroi, et produisant une vaste nappe perpendiculaire au plan des becs. Seulement l'apparence n'est pas absolument la même, et, comme dans l'expérience du D[r] Leconte, la nappe se subdivise pendant qu'elle est sonore.

Au lieu de faire choquer deux flammes, on peut faire choquer un jet de gaz enflammé contre un jet d'air. L'expérience ne donne du reste rien de particulier à signaler, si ce n'est un renforcement plus grand du son propre à la flamme.

En dehors du rôle propre à la flamme, que nous avons cherché plus haut à définir, tous ces faits doivent être rapprochés des modifications si remarquables que présentent, sous l'influence des sons, les nappes liquides de Savart. Si ces nappes ne sont pas sonores, ce qu'il est peut-être difficile de vérifier, les rides et les subdivisions qu'elles manifestent pour une série de sons démontrent qu'elles sont, comme nos nappes gazeuses, vigoureusement impressionnées par les vibrations sonores.

Résumé. — La formule de Bernoulli pour l'écoulement du gaz en mince paroi s'applique aux cas les plus particuliers et permet de prévoir pour l'écoulement simultané par deux orifices percés à des niveaux différents des circonstances que vérifie l'expérience.

Parmi les conditions diverses que l'on peut réaliser dans l'écoulement, par deux orifices conjugués, d'un gaz combustible, je signalerai celles qui permettent d'obtenir un niveau à gaz très sensible, un harmonica chimique d'un genre nouveau, enfin des flammes sensibles, dont l'une douée d'une sensibilité déterminée peut rendre visibles les phénomènes acoustiques de la réflexion, de la réfraction et des interférences sonores.

J'ai vérifié, par une méthode photométrique, les lois de l'écoulement du gaz, avec le gaz d'éclairage, dans trois cas principaux où la circulation a lieu dans des tubes : 1° gros, 2° moyens, 3° capillaires, et retrouvé, pour les deux cas extrêmes, les lois de Girard et de Poiseuille.

Je démontre, dans la seconde Partie, qu'une flamme possède un pouvoir spécial de refoulement qui, combiné avec la vitesse de sortie du gaz, est très propre à l'établissement de mouvements vibratoires.

Dans cet ordre d'idées, j'étudie l'harmonica ordinaire et des flammes sonores spontanément que j'ai pu réaliser.

L'état de la flamme, sous l'influence des deux forces inverses qui la sollicitent, la rend très propre, quand l'appel des produits de la combustion est suffisamment diminué, à vibrer sympathiquement avec un grand nombre de sons, et à pouvoir chanter. Ces faits se rapprochent, du reste, de ceux étudiés par Savart dans les nappes obtenues par le choc de deux veines liquides.

DE L'IDENTITÉ DES RAIES SPECTRALES DE DIFFÉRENTS ÉLÉMENTS ;

PAR MM. G.-D. LIVEING ET J. DEWAR.

Traduction de M. Charles BAYE.

La question de l'identité des raies spectrales fournies par différents éléments présente un grand intérêt : comme il est très improbable qu'une molécule simple quelconque soit capable de prendre part à l'immense variété de vibrations indiquée par le spectre complexe du fer ou celui du titane, on peut supposer que ces substances sont formées de molécules hétérogènes et que quelques molécules du genre de celles qui se rencontrent dans ces métaux se trouvent aussi dans plusieurs des corps considérés aujourd'hui comme des éléments. En outre, l'identité supposée de certaines raies spectrales a fourni à M. Lockyer un argument à l'appui d'une théorie de la dissociation des éléments chimiques en constituants encore plus simples ; M. Lockyer a écrit à ce sujet dans les *Proceedings of the royal Society*, t. XXX, p. 31 : « Une étude spéciale des raies *fondamentales* (*basic lines*) auxquelles Thalén fait allusion

sera nécessaire pour déterminer si leur existence dans différents spectres peut être expliquée ou non par la supposition qu'elles représentent les vibrations de certaines formes qui, à une époque primitive de l'histoire de notre planète, sont entrées en combinaison avec d'autres formes, d'origine immédiate différente, pour produire des *éléments* différents. »

Young examinant, avec un spectroscope doué d'un grand pouvoir dispersif, les soixante-dix lignes données dans la Carte d'Angström comme communes à deux substances ou à un plus grand nombre, a trouvé que cinquante-six sont doubles ou triples, sept plus douteuses et que sept seulement paraissent nettement simples (*American Journal of Science,* t. XX, p. 119, 353), et il fait cette observation : « L'investigation complète de ce sujet exige que les lignes spectrales brillantes des métaux en question soient confrontées les unes avec les autres et avec le spectre solaire au moyen d'appareils d'un pouvoir dispersif énorme ; ce sera le moyen de déterminer à quel élément appartient chacun de ces éléments de chaque ligne double. » Nous avons essayé cette confrontation des lignes brillantes de quelques-uns des éléments terrestres et nous donnons ici le compte rendu de nos recherches. Pour la dispersion, nous avons employé un réseau de réflexion semblable à celui employé par Young, avec 17296 lignes au pouce et une surface réglée d'environ 3 $\frac{1}{2}$ pouces carrés ; le télescope et le collimateur avaient chacun une ouverture de 1 $\frac{1}{2}$ pouce et une longueur focale de 18 pouces ; les lentilles étaient de quartz, coupées perpendiculairement à l'axe et rendues non achromatiques ; elles donnaient des images bien nettes, avec une lumière monochromatique.

L'aberration achromatique est, dans ce cas, un avantage, car, quand le télescope est au foyer pour des raies du spectre d'un ordre donné quelconque, les parties qui débordent des spectres de différents ordres sont hors du

foyer, et leur éclat, par conséquent, est plus ou moins affaibli. Nous avons quelquefois employé des verres de couleur verte ou bleue pour renforcer ce résultat. Le télescope et le collimateur étaient généralement fixés à 45° environ, le collimateur étant plus rapproché que le télescope de la normale au réseau, et le réseau étant déplacé pour prendre des parties nécessaires des spectres. Pour les parties de spectres moins réfrangibles que la raie E de Fraunhofer, on employait le spectre de troisième ordre ; pour les rayons les plus réfrangibles, celui de quatrième ordre. La source de lumière était l'arc électrique, pris dans un creuset de magnésie ou de chaux ; pour examiner n'importe quelle coïncidence supposée, on commençait par introduire un métal dans le creuset, et la raie à observer était placée sur le repère de l'oculaire ; on introduisait ensuite le second métal, et alors, dans la plupart des cas, comme il est détaillé ci-dessous, on voyait *deux* lignes là où d'abord il n'y en avait qu'une seule visible, et le repère indiquait laquelle des deux appartenait au métal introduit en premier lieu. Dans quelques cas où les deux métaux étaient déjà dans le creuset, il nous fallut renforcer le spectre de l'un des métaux en introduisant une plus grande quantité de ce métal, ce qui généralement donnait une plus grande intensité à son spectre et nous permettait de distinguer les raies avec un haut degré de probabilité. Ainsi, les creusets de magnésie ou les charbons contiennent toujours une quantité de lithium suffisante pour faire apparaître la raie orangée et la raie du calcium, que jadis on avait supposée coïncider avec elle (longueur d'onde, 6101,9) ; mais nous avons observé ces raies, parfaitement distinctes et séparées par une distance estimée à vue d'œil, par comparaison avec la distance des lignes du titane avoisinantes, à environ une division de l'échelle d'Angström. Lorsqu'on faisait tomber dans le creuset un petit morceau de carbonate de lithium, on voyait la raie la moins réfrangible s'étaler ; elle était

renversée pendant un court laps de temps, l'autre raie restant étroite et entièrement inaltérée. Quand le lithium s'était évaporé et que les deux raies étaient redevenues étroites, on introduisait dans le creuset un petit morceau de spath d'Islande, qui déterminait immédiatement l'expansion et qui, une fois, causa le renversement de la raie la plus réfrangible, tandis que la moins réfrangible restait alors non affectée.

De cette manière, nous nous assurâmes que la raie du calcium est la plus réfrangible des deux, et qu'elle est probablement représentée par la raie à longueur d'onde 6101.9 dans le spectre solaire normal d'Angström, tandis que la raie du lithium ne paraît pas être représentée.

Dans le cas du fer, qui donne une si grande multitude de raies, il était probable *a priori* que quelques raies coïncideraient, ou à peu près, avec les raies d'autres éléments, et en effet nous trouvons que, dans les cinq sixièmes des coïncidences supposées, il y a des raies du fer. Nous avons par conséquent porté notre attention principalement sur les raies du fer.

Prenant le fer et le titane, nous trouvons que nous pouvons résoudre les raies qui ont les longueurs d'ondes suivantes :

6064.7 (¹) est une large raie double, la raie du fer étant moins réfrangible que celle du titane d'environ 1^div^ de l'échelle d'Angström. Young n'a pas résolu cette raie, probablement parce qu'il cherchait une raie beaucoup plus rigoureusement double.

5714.09. Raie rigoureusement double ; la raie du fer est la moins réfrangible, mais elle ne se trouve pas dans la liste de Thalén.

(¹) Les nombres par lesquels les raies sont ici désignées sont des longueurs d'onde des raies correspondantes de Fraunhofer, empruntées au catalogue des fréquences d'oscillation dans le *Report of the British Association*, 1878, p. 37.

5661,65. Une double raie du titane, mais il semble qu'il y ait une seule raie du fer, entre les raies du titane.

5489,05. Une raie du titane, mais nous n'avons pas pu voir de raie du fer dans l'arc, à cette place, ni de semblable raie du fer dans la liste de Thalén.

5486,94. La raie du fer est plus réfrangible que celle du titane.

5446,07. Raie assez rigoureusement double, la raie du fer étant la moins réfrangible.

5428,96. Large raie double, la raie du fer étant la moins réfrangible.

5403,28. La raie du fer est ici la plus réfrangible.

5396,19. La raie du fer est la moins réfrangible.

5006,72. Nous n'avons pas résolu cette raie ; mais elle n'est pas donnée comme simple dans la liste de Thalén.

4990,48. Nous n'avons pas résolu cette raie ; mais c'est une raie du titane très accentuée, et celle du titane peut avoir recouvert celle du fer, si elles ne sont pas coïncidentes.

4690,69. La raie du fer est indiquée par Thalén comme légèrement moins réfrangible que la raie du titane, et nous avons trouvé qu'elle l'est en effet.

4426,9. N'est pas donnée comme une raie du fer dans la liste de Thalén.

4307,25. La raie du fer est donnée par Thalén, comme légèrement plus réfrangible que la raie du titane. Nous n'avons pas résolu cette raie, la raie du titane étant faible.

4293,96. Le fer est indiqué par Thalén comme légèrement moins réfrangible que le titane, mais nous n'avons pas résolu cette raie ni constaté qu'il y ait aucune raie du titane à cette place.

4287,47. Cette raie n'est point donnée comme raie du fer dans la liste de Thalén.

4171,77. Nous avons, à plusieurs reprises, cherché cette raie du titane, mais nous ne l'avons pas vue dans l'arc.

Dans le cas du calcium, il était plus difficile de résoudre les raies étroitement doubles, parce que, quand on introduisait une très petite quantité d'un composé de

calcium dans l'arc pour vérification d'identité, les raies du calcium prenaient une telle expansion qu'elles recouvraient bien souvent les raies voisines, plus faibles.

6361,98. N'est pas indiquée comme raie du fer dans la liste de Thalén. Raie assez rigoureusement double; la raie du fer est la moins réfrangible.

5601,84. La raie du fer, dans cette raie double, est moins réfrangible que celle du calcium.

6269,59. Raie rigoureusement double, la raie du fer moins réfrangible que celle du calcium.

5041,32. Raie rigoureusement double, mais nettement divisible, la raie du fer étant la moins réfrangible. Kirchhoff sépare la raie du fer et celle du calcium, celle du calcium étant la moins réfrangible des deux.

4877,57. Nous n'avons pu résoudre cette raie, bien que Young ait résolu la raie solaire correspondante.

4585.36, 4578.37, 4580.93 } Il n'y a pas de raies du fer à ces places dans la liste de Thalén, et nous n'avons pu en découvrir dans l'arc, bien que le pôle positif fût de fer.

4407,8 semble être une raie du fer, bien qu'elle ne se trouve pas dans la liste de Thalén, mais nous n'avons pu trouver dans l'arc aucune raie du calcium correspondante.

4375,46 n'est pas donnée comme une raie du calcium dans la liste de Thalén, et nous n'avons pas pu voir de raie du calcium à cette place.

4307,25 semble être une raie très étroitement double, non distinctement divisible, parce que les deux raies sont un peu diffuses, mais la raie du fer est un peu moins réfrangible, si elle s'étale symétriquement, et elle est ainsi donnée par Kirchhoff et par Thalén.

4301,95. La raie du fer ici est faible, et elle est plus réfrangible que la raie du calcium.

4298,56. Raie étroitement double, mais nettement divisible, la raie du fer étant moins réfrangible que celle du calcium.

4271,33 avait l'apparence d'une raie très rigoureusement double, car, lorsqu'on introduisait du chlorure de calcium dans le creuset, la raie s'étalait davantage sur son côté le moins réfran-

gible, comme si la raie du fer était un peu plus réfrangible que celle du calcium; mais nous n'avons pu les séparer. Thalén n'indique pas que ces deux raies soient nettement coïncidentes.

Les raies 4249,81; 4246,89; 4233; 4143,14; 4131,52 sont indubitablement des raies du calcium; du moins nous n'avons pu obtenir de telles raies en introduisant du chlorure de calcium dans l'arc, bien que les autres raies du calcium au voisinage fussent bien développées.

4097,55 ne semble pas être une raie du fer, et nous n'avons pas pu découvrir de telle raie dans l'arc, lorsque le pôle positif était de fer.

Parmi les raies supposées communes au nickel et au fer :

5168,48 est une raie étroitement double, mais la raie du fer est moins réfrangible que celle du nickel.

Nous n'avons pu résoudre 5145,87, mais elle n'est pas indiquée comme raie du fer dans la liste de Thalén.

5142,1 est double, et la raie du fer est la moins réfrangible, mais il était difficile de séparer les deux raies, en raison de leur caractère diffus.

5136,9 est une raie étroitement double, la raie du fer étant plus réfrangible et plus faible que la raie du nickel.

4854,85. Il nous a été impossible de découvrir ici aucune raie du fer dans l'arc.

Parmi les raies supposées coïncidentes du manganèse et du fer :

5340,38 est une raie étroitement double du manganèse et du fer, mais encore nettement divisible, la raie du fer étant la plus réfrangible des deux.

5254,21 est une raie double assez large; la raie du fer est la plus réfrangible.

4489,49 est aussi une raie franchement double; la raie du fer est plus réfrangible que celle du manganèse.

4414,77 est une raie rigoureusement double, mais nettement séparable, la raie du fer étant la moins refrangible.

4054,48. Il y a ici une faible raie du fer, légèrement plus réfrangible que la raie du manganèse.

Les raies du magnésium et du fer en b^4 sont séparables, la raie du fer étant la moins réfrangible.

Parmi les raies du chrome supposées coïncidentes avec des raies du fer :

5207,78 est franchement double, la raie du fer étant la moins réfrangible.

5203,88 ne se résout pas clairement, mais la raie du fer paraît être la moins réfrangible.

4654,07. Nous n'avons découvert aucune raie du chrome à cette place, bien que la raie du chrome à 4646,6 fût large et forte, aussi bien qu'une raie à 4650,5.

Nous n'avons pu résoudre 4646,6, mais Thalén n'indique pas de raie du fer, dans sa liste, à cette place.

4359,27 ne paraît pas être une raie du fer; nous n'avons pu découvrir de telle raie dans l'arc; cette raie n'est point indiquée dans la liste de Thalén. Il y une raie du fer, qui est moins réfrangible d'environ 1[div] d'Angström.

Parmi les raies supposées coïncidentes du fer et du cobalt :

5265,94 est évidemment double, et la plus réfrangible des deux raies est due au cobalt.

5352,57. Nous n'avons pas résolu cette raie avec cette certitude, mais le cobalt étalait la raie davantage du côté le moins réfrangible.

6407,38. La raie du fer est plus réfrangible que celle du strontium.

5681,52. La raie du fer ici est décidement plus réfrangible que celle du sodium.

Nous avons examiné en outre les raies supposées coïncidentes du cobalt et du calcium, ainsi que celles du chrome et du calcium; nous avons trouvé que 6121,34 est facile à

résoudre nettement, et que la raie du calcium est la moins réfrangible des deux.

4289,44 et 4274,63 sont deux raies doubles; les raies du chrome sont les moins réfrangibles. La seconde raie est difficile à résoudre.

5856,6 se résout franchement; la raie du calcium est un peu plus réfrangible que celle du nickel.

5480,29. C'est une raie double de titane, et la raie du strontium est plus réfrangible que l'une ou l'autre des raies du titane. Elles forment un trio qui n'est pas très serré.

5424,8. La raie du baryum est située entre la raie du titane et la raie du fer (5423,7) voisine de la raie du titane; la raie du fer elle-même est un peu plus réfrangible que la raie du baryum.

Nous avons encore résolu d'autres prétendues coïncidences. Les deux qui suivent immédiatement sont de larges raies doubles.

6449,27. La raie du baryum est plus réfrangible que celle du calcium.

6438,35. La raie du calcium est plus réfrangible que celle du cadmium.

Nous avons trouvé que la raie 4101,2 de l'indium est très difficile à séparer de la raie (*h*) de l'hydrogène; cette dernière était obtenue au moyen de l'étincelle dans un tube; la raie de l'indium est faible et diffuse; mais plusieurs observations ont toutes conduit à conclure qu'elle est légèrement plus réfrangible que celle de l'hydrogène.

Nous avons aussi comparé directement la raie du fer à 5316,07 avec le spectre solaire, et nous avons trouvé que la raie du fer correspond à la moins réfrangible des deux raies solaires qui se trouvent à cette place, en sorte que la raie coronale est, selon toute probabilité, l'autre raie du couple.

Il y a encore quelques cas de coïncidences supposées,

que nous n'avons pas examinés. Les résultats que nous avons rappelés confirment rigoureusement les observations de Young ; ils ne permettent plus guère de douter, pensons-nous, que les coïncidences non encore résolues ne doivent céder à un pouvoir dispersif plus fort ou qu'elles ne soient purement accidentelles. Il serait étrange, en vérité, que, parmi toute la variété des éléments chimiques et la variété encore plus grande de vibrations que quelques-uns d'entre eux sont capables d'exécuter, il n'y eût point deux éléments qui pussent prendre des vibrations de même période. Nous aurions certainement supposé que des substances comme le fer et le titane, qui ont un si grand nombre de lignes, doivent chacune être formées de plus d'une espèce de molécules, et que, dans le spectre de quelques autres éléments chimiques, on trouverait la répétition non pas de simples raies, mais de plusieurs raies de chacun d'eux. Le fait que l'on ne peut guère établir de simples coïncidences est un puissant argument en faveur de l'idée que les matières du fer et du titane, même si elles ne sont pas homogènes, sont, du moins, différentes de celles d'autres éléments chimiques. La supposition que les différents éléments peuvent être résolus en constituants plus simples ou en un seul et unique a été longtemps une spéculation favorite des chimistes ; mais, quelque probable que cette hypothèse puisse paraître *a priori*, il faut reconnaître qu'elle n'est guère confirmée par les faits dérivés des méthodes d'investigation analytique les plus efficaces qui aient été imaginées jusqu'à présent.

ACTION DES ACIDES ARSÉNIQUE ET PHOSPHORIQUE SUR LES TUNGSTATES DE SOUDE, ET NOUVELLE MÉTHODE D'ANALYSE DES TUNGSTATES;

PAR M. JULES LEFORT.

QUATRIÈME MÉMOIRE.

Nous avons déjà signalé que les acides organiques, en réagissant sur les tungstates de soude, produisaient, suivant les circonstances dans lesquelles on opère, soit du bitungstate, soit du tritungstate de soude, et l'on sait que cette étude nous a permis de faire connaître, dans plusieurs Mémoires successifs ([1]), un grand nombre de sels nouveaux ayant pour composition générique

$$2(TuO^3),MO$$
$$3(TuO^3),MO.$$

Personne n'ignore que les acides minéraux énergiques ne se comportent pas toujours de la même manière avec les tungstates alcalins : ainsi, tandis que les acides chlorhydrique, nitrique et sulfurique décomposent en totalité le tungstate neutre et le bitungstate de soude en précipitant de l'hydrate d'acide tungstique jaune insoluble, les acides arsénique et phosphorique semblent réagir sur ces sels comme les acides organiques, c'est-à-dire produire des tungstates acides qui, sauf ceux obtenus avec l'acide phosphorique, n'ont été l'objet d'aucune expérience suivie. C'est pour éclairer autant que possible cette question que nous

([1]) *Annales de Chimie et de Physique*, 5e série, 1876, t. IX; 1878, t. XV, et 1879, t. XVII.

avons poursuivi ce genre de recherches complémentaires de nos précédents travaux sur le même sujet.

La première difficulté que nous avons rencontrée dans le commencement de nos expériences a été la séparation et le dosage exact de l'acide tungstique isolé par les acides arsénique et phosphorique; c'est que ces deux acides minéraux produisent assez souvent de l'acide métatungstique qui, on le sait, ne se dose pas aussi aisément que l'acide tungstique mono-atomique. Voici le procédé auquel nous avons eu recours et que nous allons décrire un peu plus longuement que d'habitude, parce que nous le croyons appelé à rendre de véritables services pour l'étude des combinaisons tungstiques.

M. Scheibler a découvert que l'acide métatungstique, et mieux encore les acides phospho-tungstiques, précipitaient à peu près complètement les alcalis organiques de leurs solutions, même acides; partant de là, il considère ces réactifs comme ayant une importance réelle pour la constatation des alcaloïdes dans les végétaux ou pour les recherches de Médecine légale.

Nous avons renversé en quelque sorte le procédé de M. Scheibler et nous avons remarqué que la quinine ne constituait pas seulement un excellent réactif pour doser l'acide tungstique, mais qu'elle permettait encore de connaître, dans un grand nombre de cas, l'état d'atomicité de l'acide tungstique engagé dans un composé quelconque.

Pour le dosage de l'acide tungstique d'un tungstate soluble, il suffit donc de verser, dans la solution rendue acide par de l'acide acétique, de l'acétate ou du sulfate de quinine en léger excès et dissous dans la plus petite quantité d'eau possible : il se produit aussitôt un abondant précipité blanc qui, par le repos, diminue un peu de volume, et qu'on lave suffisamment avec de l'eau froide. Le dépôt recueilli sur un filtre, séché à l'étuve, est ensuite placé dans un creuset de platine qu'on chauffe au rouge.

Par l'addition successive de quelques gouttes d'acide nitrique, toute la quinine se détruit, et on obtient à la fin de l'acide tungstique dont on détermine le poids. Ce mode opératoire est d'une exactitude parfaite, surtout s'il s'agit de l'acide métatungstique, ainsi que nous le montrerons dans un instant.

Mais là n'est pas le seul avantage de ce nouveau procédé de dosage de l'acide tungstique. Cet acide conserve, en s'unissant à la quinine, l'atomicité qui lui est propre; ainsi, l'alcaloïde précipité par le mono, le bi, le tri ou le métatungstate de soude forme des sels quiniques absolument correspondants, de sorte que l'analyse de l'un d'eux indique tout de suite, par le poids du résidu qu'il laisse en se décomposant, à quel état atomique il appartient : en voici du reste la preuve.

Nous avons précipité par l'acétate acide de quinine des solutions de mono, de bi, de tri et de métatungstate de soude et les produits en résultant, lavés, chauffés à 120° afin de les déshydrater complètement et pesés, ont été calcinés avec de l'acide nitrique pour y doser l'acide tungstique qu'ils contiennent; voici les résultats qu'ils ont fourni :

	TuO^3 obtenu.	Calcul.
Monotungstate de quinine....	40,88	41,75
Bitungstate »	57,46	58,88
Tritungstate »	67,54	68,23
Métatungstate »	73,28	74,13

On voit, par les écarts considérables entre ces proportions d'acide tungstique, combien il est facile de savoir si un tungstate est avec $1^{éq}$, $2^{éq}$, $3^{éq}$ ou $4^{éq}$ d'acide pour $1^{éq}$ de base, et ensuite si l'on a affaire à une combinaison ou à un mélange de ces sels entre eux.

Ce nouveau mode d'analyse des tungstates nous a encore permis de constater que, lorsqu'on faisait bouillir pendant un long temps un mélange d'acide tungstique en

grand excès avec du mono ou du bitungstate de soude, on ne produisait jamais un tungstate plus acide que le quadri ou métatungstate de soude : quelques chimistes avaient supposé en effet que, par ce moyen, on pouvait former des tungstates avec 5^{éq} et même 6^{éq} d'acide pour 1^{éq} de base ; les recherches entreprises par nous dans ce sens n'ont pas confirmé cette opinion.

Nous avions encore à rechercher si les lavages à l'eau distillée ne dissolvaient pas des quantités notables de tungstate de quinine, de manière à influencer les résultats d'une analyse ; or voici ce que nous avons observé : 100 parties d'eau à + 15° dissolvent :

Monotungstate de quinine........	0,040
Bitungstate »	0,013
Tritungstate »	0,011
Métatungstate »	0,008

On voit par ces expériences que plus le tungstate de quinine est acide, moins il est soluble dans l'eau et que, par le fait, tous ces sels ne se dissolvent qu'en minime proportion dans l'eau froide.

Nous allons maintenant reprendre le sujet même de ce travail.

ACIDE ARSÉNIQUE ET TUNGSTATES DE SOUDE.

Tungstate neutre. — Deux solutions froides très-concentrées contenant, l'une 1 partie d'acide arsénique, l'autre 4 parties de tungstate neutre de soude, mélangées ensemble, s'échauffent très notablement et abandonnent, par le refroidissement de la liqueur, un dépôt blanc, généralement opaque, demi-solide, très soluble dans l'eau et incristallisable. L'eau mère est saturée d'arséniate de soude, d'acide arsénique et du nouveau composé qui

s'est formé, c'est-à-dire l'*arsénio-tungstate de soude*, dont la formule s'exprime ainsi :

$$AsO^5, 2NaO + 3(TuO^3), NaO + 20HO.$$

Ce sel double résulte, en effet, de la combinaison de l'arséniate de soude avec le tritungstate de soude, en vertu de cette équation

$$AsO^5, Aq + 3(TuO^3, NaO) Aq$$
$$= AsO^5, 2NaO + 3(TuO^3), NaO + 20HO.$$

La précipitation de ce sel par l'acétate de quinine ne laisse aucun doute sur la formation du tritungstate de soude dans cette circonstance.

Le sel exprimé dans du papier Joseph nous a donné à l'analyse les résultats suivants :

	Expériences.		
	I.	II.	Calcul.
AsO^5	11,23	10,89	10,77
$3TuO^3$	49,27	49,63	50,00
3NaO	13,02	13,27	13,37
20HO	26,48	26,21	25,86
	100,00	100,00	100,00

L'arsénio-tungstate de soude exposé graduellement à l'action de la chaleur perd toute son eau de cristallisation sans fondre ; c'est seulement lorsqu'il est chauffé au rouge qu'il se convertit en un verre blanc, incolore, très difficilement soluble dans l'eau.

Au lieu d'opérer à froid, si l'acide arsénique réagit à chaud sur le tungstate neutre de soude, comme l'acide arsénique se trouve en excès, il se produit un peu d'acide métatungstique, qui reste dans l'eau mère. Malgré la multiplicité de nos expériences, nous n'avons jamais pu produire, avec ces substances, des acides arsénio-tungstiques ayant des analogies avec les acides phospho-tungstiques

signalés dans ces derniers temps par MM. Scheibler et Sprenger.

Bitungstate. — A froid, le bitungstate de soude et l'acide arsénique, dans la proportion de 4 parties de sel pour 1 partie d'acide, ne semblent pas réagir l'un sur l'autre, du moins dans le premier moment; mais, si l'on abandonne la solution à elle-même pendant plusieurs jours, il se produit du tritungstate de soude; enfin, si le mélange est suffisamment concentré et chauffé, il se forme, outre le tritungstate de soude, des cristaux octaédriques d'acide métatungstique, qui a, comme on sait, pour composition

$$4(TuO^3), 9HO.$$

Mais si on augmente la proportion d'acide arsénique (1 partie d'acide pour 2 parties de sel), et si on maintient l'ébullition de la solution jusqu'à ce qu'elle soit devenue jaunâtre, en ayant le soin de renouveler l'eau à mesure qu'elle s'évapore, l'acide arsénique déplace toute la soude du bitungstate en donnant naissance à un acide métatungstique particulier.

En effet, par la concentration de la liqueur, on obtient une masse de cristaux lamelleux, très fins, groupés en forme de champignons jaunâtres et très solubles dans l'eau et l'alcool.

Cette masse cristalline, préalablement égouttée, afin de l'isoler de la plus grande partie de son eau mère, est composée d'acide métatungstique, d'acide arsénique et d'arséniate de soude. On la traite par l'alcool, qui ne dissout que les deux acides minéraux.

La solution alcoolique, abandonnée au-dessus de la chaux et de l'acide sulfurique, fournit les mêmes cristaux encore souillés d'acide arsénique, mais que l'on purifie en les faisant recristalliser dans l'alcool.

Exprimé entre des feuilles de papier Joseph, l'acide métatungstique ne contient plus que des traces d'acide arsénique à l'état d'interposition.

L'acide métatungstique qui se forme dans cette circonstance représente une modification isomérique de l'acide métatungstique déjà connu : ainsi sa teinte est jaunâtre ([1]), ses cristaux sont en lamelles déliées, brillantes, et, s'il précipite les alcaloïdes comme l'acide métatungstique ordinaire, les dépôts sont toujours jaunâtres, au lieu d'être blancs. D'autre part, il ne contient que $7^{éq}$ d'eau qu'il abandonne en totalité à la température de 150°, tandis que l'acide métatungstique incolore en renferme 9.

Dosage de l'eau.

	Expérience.		
	I.	II.	Calcul.
$4TuO^3$	87,81	87,92	88,05
7 HO...........	12,19	12,08	11,95
	100,00	100,00	100,00

Après sa déshydratation par la chaleur, il régénère l'acide tungstique jaune, insoluble, monobasique. L'ébullition prolongée avec l'eau ne le décompose pas; il dégage l'acide carbonique des carbonates; il ne précipite pas par le chlorure de baryum et toutes les combinaisons qu'il produit avec les bases sont colorées en jaune.

Lorsque nous découvrîmes pour la première fois cet acide, nous pensâmes qu'il était un composé défini d'acide métatungstique et d'acide arsénique, mais il nous fut facile de constater qu'il n'en était rien. Ainsi les cristaux purifiés par des cristallisations répétées, placés avec du zinc et de l'acide sulfurique dans un appareil à dégagement d'hydrogène, le gaz reçu dans de l'acide nitrique fumant

([1]) Les cristaux ont parfois une teinte verdâtre qui provient de ce que l'acide arsénique employé contient assez souvent un peu d'acide arsénieux; une minime quantité d'acide tungstique se trouve ainsi convertie en oxyde bleu de tungstène qui, avec l'acide jaune, colore légèrement la masse au vert.

n'a fourni, avec l'acétate d'urane, que des traces à peine perceptibles d'arséniate d'urane. Son sel de quinine, décomposé préalablement par l'acide sulfurique à chaud, et le mélange introduit dans le même appareil, n'a pas fourni de traces d'arséniate d'urane.

L'acide métatungstique jaune est si bien un acide spécial au tungstène et différent de l'acide métatungstique incolore qu'on le reproduit encore avec l'acide phosphorique et le bitungstate de soude, comme nous allons le dire tout à l'heure; aussi proposons-nous de lui donner le nom d'acide *métalutéotungstique*, qui indique tout de suite sa coloration particulière et celle de ses sels.

ACIDE PHOSPHORIQUE ET TUNGSTATES DE SOUDE.

M. Scheibler a indiqué que, lorsqu'on traitait à chaud par l'acide phosphorique le tungstate neutre et le bitungstate de soude [1], on obtenait des acides doubles ayant

---

[1] Il est utile de faire remarquer ici que le sel désigné par M. Scheibler sous le nom de bitungstate de soude, avec cette formule

$$7\,(TuO^3),\ 2\,NaO,\ 16\,HO,$$

est certainement le même décrit par nous (*Annales de Chimie et de Physique*, 5e série, 1876, t. IX, p. 97) sous le nom de tungstate acide intermédiaire ayant pour composition $5\,(TuO^3),\ 2\,NaO,\ 11\,HO$.

Ce dernier sel, qui représente un sel double à équivalents égaux de bi et de tritungstate de soude :

$$5\,(TuO^3),\ 2\,NaO,\ Aq = 2\,(TuO^3),\ NaO + 3\,(TuO^3),\ NaO,\ Aq,$$

donne aussi bien par le calcul que par l'expérience des nombres presque identiques avec ceux obtenus par M. Scheibler. En voici la preuve :

	Bitungstate de M. Scheibler (7 TuO³, 3 NaO, 16 HO).	Tungstate acide intermédiaire [3(TuO³), 2 NaO, 11 HO].
TuO^3....	77,325	78,27
NaO.. ..	8,632	8,25
HO......	14,040	13,38
	99,997	100,00

Or, d'après les règles de la nomenclature chimique et nos expériences,

la propriété, comme nous l'avons dit en commençant, de précipiter un grand nombre d'alcaloïdes de leurs solutions acides.

Les composés phospho-tungstiques décrits par M. Scheibler ont reçu des développements tels que nous n'avons pas cru utile de les soumettre à un nouvel examen, et nous ne nous occuperons que des faits qui ont échappé à la sagacité de ce chimiste; nous passerons également sous silence les acides phospho-tungstiques et les phospho-tungstates signalés récemment par M. Sprenger ([1]), parce qu'ils n'ont que des rapports indirects avec notre sujet.

Tungstate neutre. — Lorsqu'on sature exactement au papier bleu de tournesol une solution très concentrée de tungstate neutre de soude par de l'acide phosphorique médicinal, on n'observe d'autre réaction qu'une élévation notable de la température du mélange. Après plusieurs jours, la liqueur se prend en masse cristalline, et, si l'on analyse le sel qui s'est formé, on le trouve composé de phosphate neutre de soude plus ou moins souillé de tungstate acide de soude, tandis que l'eau mère reste saturée de phosphate et de tungstate de soude. Voici, du reste, la réaction qui intervient dans cette circonstance :

$$3(TuO^3, NaO) + PhO^5, Aq = 3(TuO^3), NaO + PhO^5, 2NaO, Aq.$$

Nous avons recherché si le tritungstate de soude, sel difficilement cristallisable, comme nous l'avons dit ailleurs, ne contractait pas une combinaison avec le phosphate de soude, comparable à celle que nous venons de faire connaître en parlant de l'acide arsénique, mais il n'en est rien.

---

le bitungstate de soude ne peut avoir pour formule que celle-ci :

$$2(TuO^3), NaO, Aq.$$

Nous croyons donc que le nom et la composition du sel employé par M. Scheibler doivent être modifiés dans le sens que nous indiquons ici.

([1]) *Journal für praktische Chemie*, 1880, p. 418.

L'eau mère concentrée avec soin donne toujours des cristaux de phosphate de soude, qui cristallise au milieu de la situation sirupeuse de tritungstate de soude sans s'y combiner. D'autre part, ce mélange, traité par l'acétate de quinine, fournit du tritungstate de quinine qui ne contient pas d'acide phosphorique combiné.

Un excès d'acide phosphorique à froid donne avec le tungstate de soude neutre les mêmes résultats, et si l'on fait bouillir la solution on obtient, suivant le temps de l'opération, des mélanges de phosphate et de tungstates acides de soude divers.

Bitungstate. — L'acide phosphorique que l'on fait réagir à chaud et en grand excès sur le bitungstate de soude fournit, comme avec l'acide arsénique, l'acide *métalutéotungstique*. Pour cela, dans 1 partie d'acide phosphorique glacial dissous dans 50 fois son poids d'eau bouillante, on ajoute peu à peu 2 parties de bitungstate de soude cristallisé et l'on maintient l'ébullition du mélange jusqu'à ce que celui-ci ait acquis une coloration jaune. La solution suffisamment concentrée se prend en masse par le refroidissement. On l'égoutte, on la délaye dans de l'alcool concentré qui dissout l'acide métalutéotungstique et l'excès d'acide phosphorique, tandis que le phosphate de soude reste en solution dans le véhicule aqueux.

La solution alcoolique est exposée au-dessus de la chaux et de l'acide sulfurique, et alors l'acide métalutéotungstique se sépare à son tour de l'acide phosphorique sous la forme de choux-fleurs ou de champignons composés d'écailles minces, jaunâtres, brillantes que l'on purifie de nouveau par une deuxième et même une troisième dissolution dans l'alcool.

Cet acide, exprimé entre des feuilles de papier à filtrer, possède les mêmes propriétés physiques et chimiques que celui qu'on obtient dans de semblables conditions avec l'acide arsénique et le bitungstate de soude.

Plus on approfondit l'étude de l'acide tungstique, plus on demeure convaincu que cet agent est susceptible de revêtir, dans les nombreuses combinaisons qu'il forme, quatre états atomiques génériques, représentés ainsi :

$$TuO^3, \quad 2TuO^3, \quad 3TuO^3, \quad 4TuO^3,$$

et pouvant s'unir soit ensemble, soit avec d'autres acides, soit avec certains sels, tout en conservant l'atomicité qui leur est propre.

Telle serait, d'après notre manière de voir, la véritable constitution de ces composés, si bien étudiés par MM. Marignac, Scheibler, Gibbs et Sprenger, dans lesquels $1^{éq}$ d'acide silicique ou d'acide phosphorique est combiné avec $10^{éq}$, $12^{éq}$, $20^{éq}$, $24^{éq}$ et $26^{éq}$ d'acide tungstique, et seulement avec $1^{éq}$, $2^{éq}$, $3^{éq}$, $4^{éq}$ de base.

En effet, si l'on veut bien se souvenir que les acides organiques et certains acides minéraux, comme les acides arsénique et phosphorique, ont pour résultat de convertir le tungstate neutre de soude en tungstates acides, on est obligé d'admettre que, dans tous les composés silico et phosphotungstiques, l'acide tungstique n'y est pas à l'état mono-atomique, mais, suivant les circonstances, à l'état de bi, de tri ou de métatungstique, formant parfois entre eux des groupements plus ou moins complexes.

L'analyse de ces nombreuses et intéressantes combinaisons par la quinine permettra peut-être un jour de résoudre ce problème d'une façon définitive.

LA DISTRIBUTION DE L'ÉNERGIE DANS LE SPECTRE NORMAL;

Par M. LANGLEY,

Directeur de l'Observatoire d'Allegheny.

Les lois de la distribution de l'énergie dans la radiation solaire ne sont connues que d'une manière imparfaite, parce que nous devrions les déterminer sur une portion du spectre assez étroite pour être presque homogène, où l'énergie est en conséquence très faible, et parce que l'instrument le plus sensible que la science possède encore pour cette étude, la thermopile linéaire, repose sur l'interprétation de cette énergie comme chaleur et se trouve d'une sensibilité très inférieure relativement à celle de l'œil ou de la plaque photographique. Cette infériorité n'a peut-être jamais été évaluée quantitativement d'une manière exacte. Je suis aujourd'hui en mesure, au moins, de dire que la somme actuelle d'énergie nécessaire dans un rayon, pour manifester sa présence d'une manière perceptible par la photographie, est en général moindre que $\frac{1}{10\,000\,000}$ de l'énergie qui, dans les conditions les plus favorables, produirait un changement perceptible sur le galvanomètre le plus délicat au moyen de la pile la plus sensible.

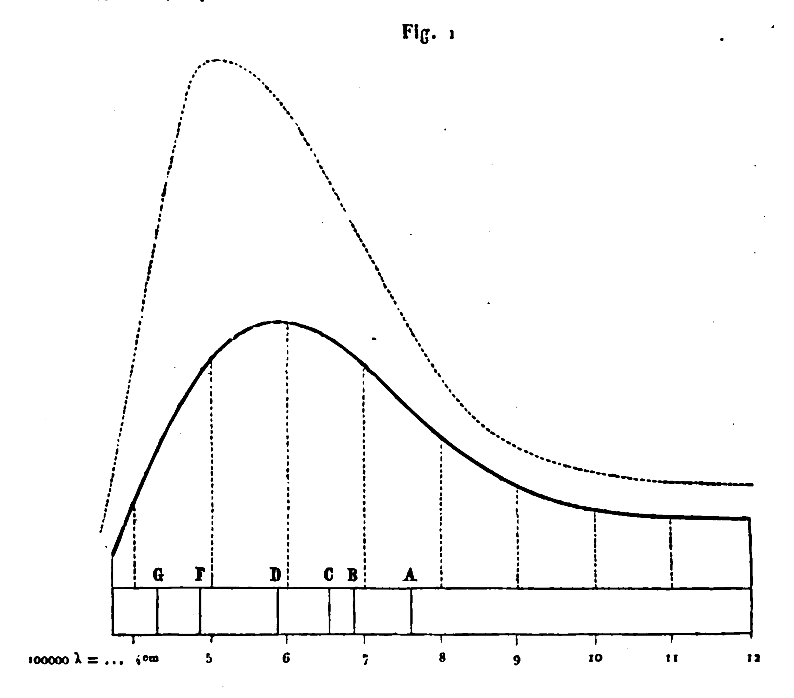
Ce remarquable résultat, qui se trouve encore beaucoup en dedans des limites de la vérité, indique, mais insuffisamment, la bien plus grande inégalité de sensibilité entre la meilleure thermopile et l'œil.

La distribution de l'énergie par le prisme est capable, comme Draper l'a démontré, de causer de graves erreurs dans son interprétation. Le réseau métallique produit par réflexion un spectre presque normal, mais dont la chaleur a été considérée jusqu'à ces derniers temps comme trop faible pour pouvoir être évaluée, au moins dans des por-

tions assez étroites pour être sensiblement homogènes. Depuis plusieurs années je fais des expériences dans le but de mesurer avec précision la chaleur de rayons d'une telle homogénéité dans le spectre de diffraction.

Je suis enfin arrivé à le faire; mais je n'y suis parvenu qu'en construisant un instrument plus sensible et plus prompt que la pile, que j'ai appelé le bolomètre (βολή, μέτρον).

Fig. 1



La construction m'en a été facilitée par l'aide du fond légué par le comte de Rumford à l'Académie américaine des Arts et Sciences. Pour la description de cet instrument je renvoie aux Comptes rendus de cette Société pour 1881 : je me contenterai de faire remarquer ici qu'un changement de 0°,00001 centigrade dans la température est immédiatement perceptible, l'action instantanée du

bolomètre formant un contraste frappant avec l'action lente de la pile, en même temps que l'appareil répète toujours le même résultat avec une énergie donnée.

Je me permets maintenant de soumettre mes résultats sur cette portion du spectre qui se trouve comprise entre une longueur d'onde de $0^{mm},00035$ et une longueur d'onde de $0^{mm},00120$. J'ai mesuré sur des longueurs d'onde jusqu'à $0^{mm},00300$, mais je limiterai la présente description à la partie qui se trouve entre les limites ci-dessus dénommées, qui comprennent tout le spectre visible et une partie de l'ultra-violet et de l'ultra-rouge. J'ai opéré par une fente si étroite que les principales lignes de Fraunhofer du premier spectre ont été toujours vivement projetées sur les bandes du bolomètre, mais c'est avec intention que j'ai évité d'enregistrer les effets refroidissants des lignes individuelles, de manière à ne présenter ici que les résultats généraux par une courbe régulière. Je n'ai employé ni collimateur ni lentille quelconque, et j'ai fait usage seulement d'un miroir d'argent pour former l'image spectrale. J'ai éliminé l'effet des spectres superposés par des procédés dont je renvoie la description à un Mémoire plus complet.

L'absorption sélective de l'argent du miroir, du métal réfléchissant du réseau, etc., pour les rayons mesurés, bien que très faible, a été déterminée par des expériences nouvelles sur des rayons homogènes avec assez d'exactitude pour me permettre de présenter cette courbe comme approximation acceptable de la distribution réelle non seulement de la chaleur, mais de l'énergie dans le spectre normal. Quoique ce soit le résultat de plus de quinze mille observations du galvanomètre pendant cette dernière année, en considération des changements rapides et extrêmes de la transparence de notre atmosphère, il faut sans doute plusieurs années successives pour la déterminer avec toute l'exactitude possible. Elle est réduite, en appliquant la formule exponentielle ordinaire (avec des constantes sépa-

rées pour chaque rayon, bien entendu), à l'effet d'un soleil vertical, puisque l'ordonnée maximum se meut vers le rouge pendant que le soleil descend, et atteint le rouge extrême ou même l'ultra-rouge lorsqu'il est encore au-dessus de l'horizon.

La courbe décrite par la ligne susdite représente alors (je crois pour la première fois) la distribution de l'énergie solaire obtenue, non plus par induction des résultats trouvés par un prisme, mais par des mesures directes sur un spectre presque normal. On doit observer que la partie ultra-violette finit, autant que l'indique notre courbe, non loin de $\lambda = 0^{mm},00030$, où la courbe, si elle était prolongée, rencontrerait l'axe des abscisses. Si nous représentons par 1000 la déviation du galvanomètre à son maximum, près de $\lambda = 0^{mm},00058$, nous avons les valeurs suivantes représenteés par nos ordonnées :

		y.
Pour $10000\,\lambda =$	$\overset{mm}{3,5}$	145
»	4..................	302
»	5..................	837
»	6..................	975
»	7..................	846
»	8..................	581
»	9..................	390
»	10.................	293
»	11.................	274
»	12.................	260

Notons que l'énergie est très faible dans l'ultra-violet, là où l'on place généralement le maximum de la courbe dite *chimique*. C'est donc la sensibilité de certains sels d'argent pour ces rayons qui a produit la croyance erronée non seulement qu'il y avait là une forme spéciale d'énergie, mais même qu'il y existait beaucoup d'énergie d'une espèce quelconque. La hausse rapide vers le bleu est d'un contraste remarquable avec la lente dégradation vers le rouge,

et nous voyons en outre que la courbe dite de *lumière* coïncide bien plus exactement qu'on ne l'avait d'abord pensé avec la courbe dite de *chaleur* (lorsque celle-ci est ainsi tracée), de telle façon que les effets lumineux de l'énergie solaire sur la rétine peuvent être regardés (d'une manière approximative, cela va de soi) comme proportionnels à ceux de la chaleur sur le thermomètre. Ce qui est plus remarquable, c'est le point d'inflexion dans l'ultra-rouge, précisément là où le maximum de la courbe dite de *chaleur* a été ordinairement placé, d'où l'énergie continue à décroître continuellement jusqu'à l'extrémité de la courbe.

Quoique ces observations n'affectent pas l'exactitude des expériences bien connues de Tyndall relatives à l'action de la vapeur d'eau sur la chaleur rayonnante des ondes de grandes longueurs, il en résulte très clairement que, puisque le maximum d'énergie se trouve ici dans des ondes de courte longueur, tandis que ces expériences avaient trait surtout à la chaleur obscure, l'énergie est ici vue à son maximum dans les régions du spectre sur lesquelles ces expériences ne portent pas.

En même temps il faut dire qu'au delà de la longueur d'onde de $0^{mm},0012$, à laquelle ces expériences s'appliquent et qui borde le présent dessin, s'étend une région qui contient, à cause de sa grande étendue, malgré sa faible intensité, une grande partie de l'énergie totale du soleil, une région presque inconnue dont je demanderai la permission de parler plus tard.

La courbe représentée par une ligne pointillée sert d'illustration à une branche différente des présentes recherches, qui offre des résultats qui me semblent nouveaux, puisqu'elle montre la distribution de l'énergie solaire *avant l'absorption par l'atmosphère terrestre*, et nous permet de juger, comme je le montrerai plus tard, de la somme absolue de chaleur que la Terre reçoit du Soleil.

Le spectre appelé normal est réellement le spectre de ce qui reste de l'énergie du Soleil après une énorme absorption dans l'atmosphère terrestre. On ignore presque maintenant ce qu'était le spectre avant cette absorption, mais notre méthode apporte enfin quelque chose de précis sur ce point.

Dans une précédente Communication (*Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. XCII, p. 701), j'ai appelé l'attention sur une observation importante qui a été négligée, c'est qu'en appliquant la formule exponentielle (vraie pour les seuls rayons homogènes) à la réduction d'observations par les actinomètres ordinaires, on commet non seulement une erreur, mais une erreur qui existe toujours dans le même sens. Quelles que soient les quantités observées, la valeur de la constante solaire ainsi déterminée d'une manière erronée est, autant que l'erreur l'affecte, *toujours* trop petite.

La détermination de cette importante donnée, la véritable valeur de la constante solaire, est une chose pour laquelle la science doit tant aux physiciens français, que je désire présenter, de la part de l'Observatoire d'Allegheny, une méthode en usage ici, qui me semble en quelque sorte nouvelle (et qui peut-être, je l'espère, sera trouvée un utile supplément aux travaux de Pouillet et de MM. Desains, Crova, Violle et autres), au même corps savant auquel leurs recherches ont été adressées.

Le principe de ma méthode pour déterminer la vraie constante solaire a déjà été indiqué (*Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. XCII, p. 702). Il faut se placer effectivement en dehors de l'atmosphère terrestre, et ceci ne peut être fait, ainsi que je l'ai montré, qu'en opérant sur des rayons homogènes. La méthode est difficile, mais tout à fait d'accord avec la théorie.

J'ai employé le bolomètre et l'appareil déjà indiqué, durant l'année dernière, dans cette méthode qui sera

mieux expliquée par l'exemple numérique suivant. Considérons un nombre quelconque des rayons du spectre, soit (pour fixer les idées) ceux dont la longueur d'onde est $0^{mm},0008$, $0^{mm},0005$, $0^{mm},0004$, et supposons que nous ayons obtenu, au moyen du bolomètre, la mesure de l'énergie de chacun au moment où le Soleil avait une distance zénithale de 28° 13′, et, le même jour, une autre valeur de l'énergie de chacun à la distance zénithale de 66° 22′. Soient A l'énergie (inconnue) originale, avant l'absorption, de $\lambda = 0,0008$, B celle de $\lambda = 0,0005$, C celle de $\lambda = 0,0004$. Soient a, b, c les coefficients respectifs de transmission, 355, 472, 87 les déviations respectives galvanométriques données par ces trois rayons au moyen du bolomètre, à midi, quand la distance zénithale du Soleil est 28° 13′, et 245, 239, 34 les déviations données par ces mêmes rayons quand la distance est 62° 22′. (Nous voyons dès l'abord que la valeur des ordonnées est diminuée dans des proportions singulièrement différentes.) En prenant la masse d'air traversée dans les deux cas proportionnelle aux sécantes 1,135 et 2,495, le baromètre constant, et en négligeant ici, pour la plus grande brièveté, toutes les corrections relativement peu importantes, nous avons

$$A a^{1,135} \times 245 = A a^{2,495} \times 355,$$
$$B b^{1,135} \times 239 = B b^{2,495} \times 472,$$
$$C c^{1,135} \times 34 = C c^{2,495} \times 87,$$

d'où nous tirons

$$A = 484, \quad B = 833, \quad C = 191,$$
$$a = 0,76 \quad b = 0,61, \quad c = 0,50.$$

Nous voyons ici que l'absorption a pris des quantités différentes sur chaque rayon, et nous avons en même temps et les coefficients de transmission et la valeur originale de chacun. L'exemple cité d'une seule observation a peu de valeur, mais, en multipliant les données,

nous pouvons former la courbe extérieure (ligne de la gravure pointillée). En la considérant, nous voyons quelle quantité l'absorption de notre atmosphère a prise sur les rayons bleus et violets; mais nous voyons aussi, ce me semble, que si le spectre ordinaire se termine comme nous le savons, ce n'est pas principalement à cause de l'absorption de l'atmosphère terrestre. Sans nier aucunement les importants résultats obtenus par M. Cornu, nous voyons ici, je pense, que l'absorption atmosphérique terrestre ne compte que pour une partie, la moindre peut-être, de l'absorption totale, parce que la courbe d'énergie, en dehors de notre atmosphère (et qui ne peut avoir été affectée par elle), rencontre l'axe des x, comme on le voit, non loin de $\lambda = 0^{mm},0003$, ce qui est à peu près la limite du spectre, selon M. Cornu. L'étonnante rapidité de descente de cette courbe me semble indiquer clairement qu'il y a eu encore une absorption antérieure dans le même sens, dans l'atmosphère du Soleil. Je réserve ceci pour le discuter plus tard, et j'appelle seulement à présent l'attention sur ce fait, que l'ordonnée maximum qui, en dehors de notre atmosphère, se trouve sur les bords du bleu, se trouverait, si l'atmosphère solaire était écartée, encore plus haut dans le spectre. Je conclus donc de ce qui précède, et en raison des autres considérations que je ne donne pas ici, que la totalité des radiations de la photosphère solaire elle-même, si elles nous parvenaient, nous donnerait la sensation d'une couleur composée ressemblant à celle d'un bleu foncé. Il y a sans aucun doute, même dans l'enveloppe terrestre, une absorption dont la science n'a pas tenu compte jusqu'ici, puisqu'elle admet encore que la lumière propre de notre Soleil est blanche. Je ne donne pas ici les coefficients de transmission, et les ordonnées de la courbe extérieure sont à dessein omises; on doit comprendre que ceci (la courbe pointillée) n'est donné qu'à titre de première approximation.

J'ai été honoré d'une mission de M. le général Hazen, chef du Bureau météorologique des États-Unis, pour me rendre cet été sur les sommets de la Sierra-Nevada, en Californie, pour y faire des observations à une grande hauteur au moyen de cette méthode sur l'absorption terrestre sélective des rayons du Soleil. J'espère donc pouvoir faire connaître cette année à l'Académie des résultats plus définitifs que les précédents.

SUR L'ÉTHER BICHLORÉ SYMÉTRIQUE;

PAR M. HANRIOT.

Par un grand nombre de réactions, l'aldéhyde se rapproche de son isomère, l'oxyde d'éthylène. Comme lui, elle peut former des dérivés d'addition avec le chlorure d'acétyle, l'anhydride acétique, en donnant des composés isomériques avec les éthers correspondants du glycol. Ces différents corps peuvent être considérés comme les éthers diacides du glycol éthylidénique.

Ce glycol lui-même n'a pas été isolé; cependant il parait se former lorsque l'on mélange en proportions convenables de l'eau et de l'aldéhyde; en effet, le mélange s'échauffe, il y a contraction, et le liquide perd en partie sa fluidité. Ce glycol n'est pas stable; les deux oxhydriles attachés au même carbone éliminent de l'eau avec la plus grande facilité en régénérant de l'aldéhyde.

La formation de ce glycol tire de nouvelles preuves de l'existence de ses dérivés de substitution. L'hydrate de chloral, par exemple, n'est autre que le glycol éthylidénique trichloré. La stabilité de ce composé, quoique notablement plus grande, est encore assez faible; il se dissocie

à 100° en chloral et en eau; mais son état solide permet de l'isoler facilement.

Les différents éthers du glycol éthylidénique qui ont été isolés jusqu'à présent sont tous des éthers diacides. J'ai cherché, par l'action de l'acide chlorhydrique gazeux sur l'aldéhyde, à obtenir le dérivé monochlorhydrique.

En 1858 Lieben avait déjà obtenu dans cette réaction un corps ayant pour formule brute $C^4H^8Cl^2O$ et qu'il avait appelé *oxychlorure d'éthylidène* (LIEBEN, *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. XLVI, p. 662). En 1859, Geuther et Cartmell, ayant repris l'étude de cette réaction, ont admis la formation d'un corps intermédiaire $C^6H^{12}Cl^2O^2$, formé d'une triple molécule d'aldéhyde dont 1^{at} d'oxygène serait remplacé par 2^{at} de chlore. Sous l'influence de la chaleur ce corps se dédoublerait en aldéhyde et oxychlorure d'éthylidène (GEUTHER et CARTMELL, *Ann. der Chem. und Pharm.*, t. CXII, p. 7).

Le corps obtenu par Geuther et Cartmell paraît n'être qu'un mélange; en suivant exactement le mode opératoire qu'ils indiquent, j'ai obtenu des liquides présentant une composition variable suivant la durée du courant d'acide chlorhydrique.

Préparation de la monochlorhydrine éthylidénique. — 100^{gr} d'aldéhyde à 5° sont traités par un courant très lent d'acide chlorhydrique sec. Les premières bulles d'acide chlorhydrique la transforment en paraldéhyde, qui se prend souvent en masse dès le début. Lorsque l'on évite tout échauffement de la liqueur, on peut faire absorber à l'aldéhyde près des $\frac{2}{3}$ de son poids d'acide chlorhydrique sans qu'elle se trouble. La liqueur est immédiatement distillée dans le vide en interposant un flacon de chaux éteinte entre le récipient et la trompe. Il passe, sous une pression de 1^{cm} de mercure, un liquide bouillant entre 25° et 30°,

tombant au fond de l'eau qui le détruit rapidement, et présentant la composition C^2H^5OCl.

Calculé C^2H^5OCl.			Trouvé. I.	II.
C........	30	C.......	30,73	30,89
H.......	6,25	H.......	6,31	6,70
Cl.......	43,75	Cl.......	43,30	

Il est très difficile de séparer ce corps de l'aldéhyde en excès; aussi obtient-on généralement une teneur plus faible en chlore, ainsi que le prouvent les dosages obtenus dans différents fractionnements :

Cl..... 40,34 41,1 39,24

Lorsqu'on abandonne ce chlorhydrate d'aldéhyde à lui-même, il ne tarde pas à se troubler et à laisser déposer une couche d'eau occupant souvent la moitié du volume total.

Cette déshydratation s'opère spontanément, mais avec une bien plus grande facilité sous l'influence de la chaleur ou surtout d'un excès d'acide chlorhydrique, en donnant naissance à l'oxychlorure d'éthylidène de Lieben

$$2C^2H^5OCl - H^2O = C^4H^8OCl^2.$$

Aussi, lorsque l'on n'a en vue que la préparation de ce dernier corps, est-il préférable de saturer à refus l'aldéhyde d'acide chlorhydrique, de séparer la couche d'eau formée, de laver le corps avec un peu d'eau glacée et de distiller dans le vide. On recueille l'oxychlorure d'éthylidène à la température de 52°, sous une pression de 4^{cm} de mercure.

Il se forme aussi dans cette réaction une certaine quantité de produits condensés, d'autant plus grande que le courant d'acide chlorhydrique a passé plus longtemps. La portion qui distille vers 100°-105°, sous la pression de 4^{cm} de mercure, est un liquide plus lourd que l'eau, ne se décomposant pas rapidement par l'ébullition avec l'eau; immédiatement attaquable par la potasse. Elle répond à la

formule $C^8H^{12}Cl^2O$, et représente un corps comparable à l'oxychlorure d'éthylidène, mais dérivant de l'aldéhyde crotonique, dont il présente du reste l'odeur.

	Calculé $C^8H^{12}OCl^2$.	Trouvé. I.	Trouvé. II.
C........	49,22	48,3	48,5
H........	9,17	6,2	6,9
Cl........	36,41	36,1	

Ce corps est, du reste, très altérable. Parfaitement limpide au moment de sa préparation, il s'épaissit au bout de quelques jours en brunissant et en éliminant de l'eau, et ne tarde pas à se transformer en une masse noire.

On obtient du reste les mêmes produits de condensation en faisant agir l'acide chlorhydrique sur l'oxychlorure d'éthylidène.

Le chlorhydrate d'aldéhyde représente la monochlorhydrine éthylidénique

$$CHCH^3 \begin{cases} OH \\ Cl \end{cases}$$

et l'oxychlorure d'éthylidène qui en dérive, par perte d'une molécule d'eau, doit être représenté par la formule

$$\begin{matrix} CH^3CHCl \\ \quad\quad \rangle O \\ CH^3CHCl, \end{matrix}$$

c'est-à-dire représente l'éther bichloré symétrique.

J'avais cherché à vérifier cette constitution en faisant réagir sur ce corps le zinc éthyle. La réaction est très vive, et l'on obtient ainsi l'oxyde de butyle secondaire

$$\begin{matrix} CH^3 - CH - CH^2CH^3 \\ | \\ O \\ | \\ CH^3 - CH - CH^2CH^3 \end{matrix}$$

bouillant à 123°.

J'ai su depuis que cette réaction avait déjà été étudiée par Kessel; ses résultats sont conformes aux miens; je ne peux donc que renvoyer à son Mémoire (*Deutsch. chem. Gesellsch.*, 1874, p. 291, et *Bulletin de la Société chimique*, t. XXII, p. 177).

L'oxychlorure d'éthylidène se conserve plusieurs mois lorsqu'il est parfaitement pur; mais, lorsqu'il renferme de petites quantités d'eau ou d'acide chlorhydrique, il s'altère rapidement.

Il se dissout peu à peu dans l'eau en régénérant l'acide chlorhydrique et l'aldéhyde. L'alcool s'y combine immédiatement, avec fort dégagement de chaleur, en donnant la chloréthyline d'éthylidène de MM. Wurtz et Frappoli, bouillant vers 95°. Ce fait explique comment Vislicenus a obtenu les mêmes produits par l'action du cyanure de potassium sur la chloréthyline ou sur une solution alcoolique d'oxychlorure d'éthylidène (*Ann. der Chem. und. Pharm.*, t. CXXVII, p. 1).

Action de l'éthylate de sodium. — L'éthylate de sodium parfaitement sec ne réagit pas à froid sur l'oxychlorure d'éthylidène. A chaud, la réaction est fort vive; le procédé suivant m'a donné le meilleur résultat.

65gr de sodium sont dissous dans l'alcool et le produit est évaporé à 100° dans le vide. On y verse alors peu à peu 150gr d'oxychlorure d'éthylidène dissous dans deux fois leur volume d'éther, et l'on maintient le tout à l'ébullition pendant une heure. Le produit, distillé du bain-marie, pour séparer l'éther, est additionné d'eau; il se sépare une couche plus légère, qui, séchée sur le chlorure de calcium et rectifiée, se partage en deux portions : la plus abondante bouillant à 106°, l'autre à 146°. Il y a en outre une petite quantité de produits bouillant au-dessus de 200°.

La portion bouillant à 146° représente l'oxychlorure

d'éthylidène, dont un atome de chlore serait remplacé par un d'oxéthyle :

$$\begin{matrix} CH^3CHCl \\ \rangle O \\ CH^3CH - OC^2H^5 \end{matrix}$$

Calculé $C^8H^{15}O^2Cl$.		Trouvé.
C........	47,10	46,67
H........	8,52	9,01
Cl........	23,02	23,12

C'est un liquide incolore, d'une odeur éthérée assez agréable, insoluble dans l'eau, qui ne le décompose pas, même à l'ébullition.

Le composé bouillant à 106° est de l'acétal, qui prend naissance par la décomposition du corps précédent par une seconde molécule d'éthylate de sodium.

Action de l'ammoniaque sur l'oxychlorure d'éthylidène. — 50gr d'oxychlorure d'éthylidène sont dissous dans 50gr d'éther anhydre. Le mélange refroidi à 10° est saturé par un courant d'ammoniaque. Il se dépose des cristaux légèrement colorés. Le liquide filtré laisse déposer, du jour au lendemain, des cristaux parfaitement incolores qui, rapidement séchés dans le vide, s'effleurissent en perdant de l'acide chlorhydrique. Lorsqu'on les abandonne au contact de l'air, ils attirent l'humidité et se transforment en une masse gommeuse.

La réaction peut être représentée par l'équation suivante :

$$\begin{matrix} CH^3CHCl \\ \rangle O \\ CH^3CHCl \end{matrix} + 2AzH^3 = \begin{matrix} CH^3CH - AzH^2 \\ \rangle O \\ CH^3CH - AzH^2 \end{matrix} \quad 2HCl.$$

Cette substance a donné à l'analyse les nombres suivants :

Matière.				
0,3232	C....	0,121636	H....	0,03007
0,2569	Az...	0,05214		
0,1958	Cl...	0,040678		

Comme les divers dosages de chlore 21,2, 20,76, 19,1 m'avaient appris que ce sel perdait de l'acide chlorhydrique, j'ai défalqué des nombres précédents tout le chlore à l'état d'acide chlorhydrique, et je suis arrivé aux nombres suivants :

	Théorie $C^4H^{11}Az^2O$.		Trouvé.
C.......	46,15	C.......	46,20
H.......	11,54	H.......	11,42
Az......	26,92	Az......	26,47

Cette base est l'anhydride de l'aldéhydate d'ammoniaque; je n'ai cependant pu la dériver directement de ce corps.

Lorsqu'on la chauffe, elle se détruit en dégageant l'odeur des bases pyridiques.

L'aniline, la toluidine, se combinent également à l'oxychlorure d'éthylidène en donnant des cristaux incolores, extrêmement altérables à l'air et qui n'ont pu être analysés.

On voit donc que la monochlorhydrine du glycol est peu stable, et donne directement un anhydride, qui est l'oxychlorure d'éthylidène. J'étudie actuellement l'action de l'acide acétique et de l'acide stéarique sur l'aldéhyde; ces derniers composés paraissent former des dérivés plus stables, qui feront l'objet d'un prochain Mémoire.

SUR LA MÉTALDÉHYDE;

PAR MM. HANRIOT ET OECONOMIDÈS.

L'aldéhyde est certainement l'une des substances qui se polymérisent avec le plus de facilité. Découverte par Doebereiner en 1821, on lui adjoignit : en 1835, la métaldéhyde (Liebig), un polymère liquide bouillant à 81°; en 1838, l'élaldéhyde (Fehling), fusible à 2°, bouillant à 94°; en 1848, la paraldéhyde (Veidenbusch), bouillant à 125°; en 1860, l'acraldéhyde (Bauer) et, en 1861 (Miasnikoff), un liquide bouillant à 75°-83°.

Les travaux de Geuther et Cartmell, ceux de Lieben, de Kekulé et Zincke réduisirent à deux le nombre de ces polymères : la paraldéhyde et la métaldéhyde. On peut y joindre un produit de condensation de l'aldéhyde, l'aldol, récemment découvert par M. Wurtz.

Mais si la constitution et les réactions de ce dernier corps nous sont bien connues, il n'en est plus de même pour les deux autres, lacune d'autant plus regrettable, que la plupart des aldéhydes présentent des modifications semblables.

La métaldéhyde surtout a été fort peu étudiée; les conditions de sa production sont encore mal connues et difficiles à régler; son poids moléculaire même est inconnu. Les seuls auteurs qui se soient occupés de ce sujet depuis Liebig sont : Kraemer et Pinner (*Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CLVIII, p. 40); Kekulé et Zincke (*Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CLXII, p. 147, et Hofmann (*Ber. der Deutsch. Chem. Gesellsch.*, 1870, p. 590).

Nous avons eu entre les mains 500^{gr} de métaldéhyde, qui s'étaient déposés de l'aldéhyde commerciale pendant le

grand hiver 1879-1880. Elle était en cristaux volumineux, ayant l'apparence de prismes quadratiques à faces striées longitudinalement.

Solubilité. — La solubilité de la métaldéhyde est toujours assez faible. Elle est insoluble dans l'eau, peu soluble dans l'alcool; ses deux meilleurs dissolvants sont le chloroforme et la benzine :

100^cc de chloroforme bouillant		dissolvent..		4^gr,235
100^cc	»	à 26°	» ...	1,034
100^cc de benzine bouillante		»	...	0,181
100^cc	»	à 23°	» ...	0,12

L'étude de la solubilité est rendue fort difficile par la transformation incessante de la métaldéhyde en aldéhyde.

Dissociation de la métaldéhyde. — A froid, la métaldéhyde ne se dissocie pas; un cristal abandonné à l'air ne perd pas sensiblement de son poids; nous avons introduit dans le vide barométrique un gros cristal de cette substance; au bout de quelques heures, on obtint une dépression de $1^{mm},2$, qui paraît être la tension de vapeur de la métaldéhyde à 20°; cette dépression n'augmenta pas dans les vingt-quatre heures, comme cela aurait eu lieu s'il y eût eu production incessante d'aldéhyde.

Kekulé et Zincke (*Deutsch. Chem. Gesellsch.*, 1870, p. 468) indiquent que, à 112°-115° en tubes scellés, la transformation de la métaldéhyde en aldéhyde est complète en quelques heures.

Nous avons chauffé pendant quarante heures à 200° de la métaldéhyde en tubes scellés, sans arriver à en transformer plus de moitié en aldéhyde; au contraire, en distillant de la métaldéhyde dans un ballon muni d'un réfrigérant, on arrive à la dissocier entièrement; l'influence de la pression est bien évidente dans ce cas; mais ce qu'il importe de noter, c'est que cette aldéhyde distillée, soumise

à l'action du froid, additionnée d'un cristal germe, ne nous a jamais fourni trace de métaldéhyde; la transformation inverse ne s'effectue donc pas, comme cela a lieu pour la paraldéhyde.

La dissociation de la métaldéhyde s'effectue facilement en dissolution, même à une température relativement basse.

Nous avons dissous à froid $0^{gr},7505$ de métaldéhyde dans $72^{cc},6$ de chloroforme. Après évaporation dans le vide, il ne restait que $0^{gr},736$ de métaldéhyde : $0^{gr},0145$ avaient donc été dissociés.

A une température plus élevée, la transformation est beaucoup plus rapide : $3^{gr},9538$ de métaldéhyde furent dissous dans $93^{cc},3$ de chloroforme bouillant et abandonnés au refroidissement lent; il se déposa d'abord des cristaux de métaldéhyde qui disparurent au bout de quelques heures. Le liquide, complètement refroidi et évaporé dans le vide, ne laissa que $0^{gr},037$ de résidu : $3^{gr},9168$ de métaldéhyde avaient donc été transformés à une température comprise entre 40° et 60°, qui n'agit pas sensiblement sur la métaldéhyde solide.

DENSITÉ DE VAPEUR DE LA MÉTALDÉHYDE.

On vient de voir, par ce qui précède, que la vapeur qui provient de la métaldéhyde est formée de beaucoup d'aldéhyde et d'un peu de métaldéhyde; c'est ce qui explique comment les densités de vapeur trouvées par Hofmann sont presque identiques avec celle de l'aldéhyde; il a, en effet, trouvé : 25,8; 24,7; 24,4, celle de l'aldéhyde étant 22.

Nous avons pu, en déterminant la quantité de métaldéhyde non transformée, calculer la densité de vapeur vraie de ce composé.

Méthode de M. Dumas. — Nous avons d'abord employé

la méthode de M. Dumas, en la modifiant de la façon suivante :

Une quantité pesée (1) de métaldéhyde est introduite dans un ballon dont on étire le col. Le ballon est alors pesé (2), puis chauffé au-dessus de 180°. On ferme alors le ballon aussi près que possible du bain d'huile, pour éviter tout dépôt de métaldéhyde dans le col, et on le laisse refroidir. On le pèse (3); on laisse rentrer l'air, on y fait partiellement le vide pour chasser l'aldéhyde, et on répète cette opération jusqu'à ce que le poids ne varie plus; on le pèse de nouveau (4) et on détermine son volume. On a alors toutes les données pour calculer le poids de l'aldéhyde et celui de la métaldéhyde qui sont restés dans le ballon à l'état de vapeurs. On connaît le volume total; en en retranchant celui qui est occupé par la vapeur d'aldéhyde, on aura le volume de la vapeur de métaldéhyde et par suite sa densité. Voici les données de l'expérience :

1re expérience.

(1)	Poids de la métaldéhyde	2,2968
(2)	Ballon + air + métaldéhyde	42,0158
(3)	Ballon + vapeurs	29,7378
(4)	Ballon + air + métaldéhyde (vapeurs)	39,7528
	Volume	342cc

2e expérience.

H = 764,5, h = 762,4,
T = 181°,5, t = 21°,8.

(1)	Poids de la métaldéhyde	8,5652
(2)	Ballon + air + métaldéhyde	50,0392
(3)	Ballon + vapeurs	41,547
(4)	Ballon + air + métaldéhyde (vapeurs)	41,567
	Volume	337cc,5

H = 759,1, h = 759,0,
T = 182°,5, t = 21°.

On en déduit :

1re expérience.

Poids de l'aldéhyde en vapeur.......	0,3949
Volume à 181°,5.....	334^{cc},6
Poids de la métaldéhyde en vapeur...	0,0338
Volume à 0°.....................	5^{cc},4
Densité de vapeur de la métaldéhyde..	72,2

2e expérience.

Poids de l'aldéhyde en vapeur.......	0,3705
Volume à 182°,5.................	313^{cc},1
Poids de la métaldéhyde en vapeur....	0,093
Volume à 0°.....................	10^{cc},4
Densité de vapeur de la métaldéhyde..	63,7

Nous avons constamment obtenu dans cette opération un résidu non volatil à 200°, même en employant de la métaldéhyde déjà sublimée. Ce résidu est du reste extrêmement faible, et nous n'avons aucune indication sur sa nature.

Méthode de Hofmann. — Nous avons cherché à contrôler ces résultats par la méthode de Hofmann, dans laquelle les chances d'erreur étaient beaucoup moindres et qui nous a en effet donné des résultats précis; nous ne pouvions plus ici chasser l'aldéhyde formée : nous avons dû la calculer.

Notre appareil se composait de deux tubes d'Hofmann juxtaposés et chauffés tous deux dans la vapeur d'aniline; l'un était un baromètre servant d'étalon, l'autre recevait un cristal unique de métaldéhyde, de poids connu. On notait la dépression due à la tension de vapeur de la métaldéhyde, environ 1^{mm},2 entre 20° et 25°, puis on chauffait.

Quand toute la métaldéhyde était volatilisée, on notait le volume V occupé par la vapeur, sa tension H et sa température T, puis on laissait refroidir. La température ambiante étant supérieure à 20°, on pouvait être sûr que

toute l'aldéhyde était à l'état gazeux, tandis que la métaldéhyde se déposait à l'état solide.

On notait de nouveau le volume v, la tension h et la température t de l'aldéhyde gazeuse ; on pouvait donc calculer son poids et son volume à T° ; par différence on avait le poids et le volume de la vapeur de métaldéhyde, et par suite sa densité.

Voici, du reste, ces calculs :

L'aldéhyde formée par dissociation a pour volume v et pour pression $h-\varepsilon$ à la température t. Son volume K, à 0° et 760mm, est donc

$$K = \frac{v(h-\varepsilon)}{760(1+\alpha t)}$$

et son poids

$$\pi = \frac{v(h-\varepsilon)}{760(1+\alpha t)} \times 0,00197076.$$

Le poids p de la métaldéhyde sera $P - \pi$.

Son volume à 0° étant X, celui de l'aldéhyde étant K, on aura

$$V = \frac{(X+K)760(1+\alpha T)}{H},$$

d'où

$$X = \frac{VH}{760(1+\alpha t)} - K.$$

Voici les nombres trouvés :

	I.	II.	III. Après 7h 30.	IV. Après 15h.	V. Après 26h.
P......	0gr,0747	0gr,0365	0gr,0572	0gr,0572	0gr,0572
ε......	1mm,2	»	»	»	»
T......	178°	182°	180°	»	186°
V.....	110cc	81cc	98cc,4	»	102cc
H.....	386mm	244mm,9	329mm	»	335mm,6
v......	89cc,5	65cc,4	78cc,8	80cc,4	83cc,6
h......	281mm	182mm,6	245mm,6	253mm,5	247mm,3
t......	26°	26°	21°	23°	19°,9

On en déduit :

	I.	II.	III.	IV.	V.
π......	0,01534	0,0085	0,01102	0,00877	0,007232
χ......	2,92	1,49	2,16		1,36
Densité H = 1	59,10	63,45	59,85		67,45

La densité de l'aldéhyde étant 22, on voit que ces nombres se rapprochent sensiblement de la condensation 3. On voit de plus que la dissociation de la métaldéhyde augmente fort peu avec le temps de chauffe à partir d'une certaine limite; enfin, bien que les nombres obtenus ne soient pas irréprochables, si l'on songe qu'il faut trouver la densité de vapeur de quelques milligrammes de métaldéhyde mélangés à plusieurs fois leur poids d'aldéhyde, on verra que ces nombres sont encore satisfaisants.

ACTION DE QUELQUES RÉACTIFS CHIMIQUES.

Nous avons essayé diverses réactions sur la métaldéhyde, dans l'espoir d'obtenir des dérivés correspondant à la même condensation moléculaire; notre espoir a été constamment déçu. La métaldéhyde est un corps très stable, résistant à la plupart des réactifs; mais, lorsque ceux-ci l'attaquent, ils la transforment d'abord en aldéhyde.

La *potasse* ne brunit pas à l'ébullition avec la métaldéhyde.

Le *réactif cupropotassique* n'est pas réduit dans les mêmes conditions; par une ébullition prolongée, il se réduit un peu, par suite de la transformation de la métaldéhyde en aldéhyde.

Le *permanganate* en solution alcaline, le *bichromate* et l'*acide sulfurique* sont sans action sur ce composé.

Nous avions espéré que le *chlore* transformerait la métaldéhyde en chloral insoluble. Nous avons dissous de la

métaldéhyde dans le chloroforme et nous avons fait passer un courant de chlore dans la solution maintenue dans un mélange réfrigérant. Le chlore est vivement absorbé ; il se forme du chloral ordinaire, que nous avons caractérisé par la formation de son hydrate fondant à 45°.

Le gaz *ammoniac* ne paraît pas se combiner à la métaldéhyde. Nous avons volatilisé de la métaldéhyde dans un courant de gaz ammoniac et nous avons obtenu de l'aldéhydate d'ammoniaque et des cristaux de métaldéhyde intacts. Ainsi, même à l'état de vapeur, les deux corps ne se combinent point.

RECHERCHES SUR LES CITRATES AMMONIACAUX;

PAR M. ED. LANDRIN.

On sait depuis longtemps que la plupart des oxydes et des citrates métalliques insolubles dans l'eau sont solubles dans les citrates alcalins, même en présence des réactifs qui précipitent ordinairement ces oxydes; on sait aussi que la solubilité de quelques-uns de ces oxydes (oxyde de fer, de chaux, magnésie, alumine) a été utilisée dans ces dernières années par M. Joulie dans le dosage de l'acide phosphorique; il m'a paru intéressant d'étudier si, dans cette séparation, des sels définis pouvaient prendre naissance ou bien si le phénomène se bornait à un simple pouvoir dissolvant des citrates alcalins.

Ce sont ces recherches que je vais exposer, après avoir toutefois analysé rapidement les travaux antérieurs relatifs à cette question.

I. — Travaux de M. John Spiller et de M. Lebaigue.

Les combinaisons de l'acide citrique avec les différentes bases connues ont été principalement étudiées par Vauquelin, Berzélius, Heldt, Heusser, etc.; ces chimistes ont montré que l'acide citrique faisait partie de la classe des acides polybasiques et qu'il pouvait se combiner indifféremment avec un, deux ou trois équivalents de base, en un mot, qu'il était tribasique. Les citrates trimétalliques sont presque tous bien connus, mais il n'en est pas tout à fait de même pour les citrates acides, qui sont pour la plupart sirupeux et incristallisables et dont quelques-uns même, parmi ceux qui ont été décrits, ne sont que des solutions de citrate tribasique dans un excès d'acide citrique.

Quoi qu'il en soit, la plupart des chimistes avaient constaté que les citrates alcalins ont la propriété de dissimuler les caractères essentiels d'un certain nombre d'oxydes métalliques et quelques-uns même admettaient que cette dissolution était due à la formation de sels doubles solubles eux-mêmes dans l'eau.

Parmi eux, un Anglais, John Spiller [1], paraît s'être occupé plus attentivement de la question; dans le cours d'expériences analytiques sur les minerais de fer, il constata non seulement que l'acide citrique peut maintenir en dissolution des oxydes métalliques, comme la baryte, la chaux, la strontiane, l'alumine, etc., mais encore que ces dissolutions peuvent exister en présence de corps précipitant énergiquement quelques-unes de ces bases, notamment en présence de l'acide sulfurique.

Il institua alors une série d'expériences pour apprécier l'influence de l'acide citrique sur ces phénomènes. Il con-

---

[1] *Pharmaceutical journal*, 1858. Traduction de M. Buignet dans le *Journal de Pharmacie et de Chimie*. Je reproduis ici cette traduction presque en entier, eu égard à son importance.

stata ainsi, par exemple, que si, à une solution renfermant un mélange de sulfate de soude et de citrate de soude, on ajoute une très faible proportion de nitrate de baryte, il se forme au point de contact un précipité blanc volumineux qui disparaît immédiatement si l'on agite le liquide. En continuant lentement ces additions successives de sel de baryte, le précipité continue à se former et à disparaître, mais il arrive un moment où il devient permanent et ne se redissout plus par l'agitation. A quel terme obtient-on ce résultat, et dans quelles limites le citrate de soude peut-il ainsi prévenir la précipitation du sulfate de baryte? Pour le déterminer, M. Spiller a pris une certaine quantité de carbonate de soude qu'il a partagée en deux parties égales; l'une a été saturée par l'acide sulfurique, l'autre par l'acide citrique.

Le mélange pouvait donc être représenté par la formule

$$3(\mathrm{NaOSO^3}) + 3\mathrm{NaO}, \overline{\mathrm{Ci}}.$$

Or, d'après M. Spiller, cette combinaison exprimerait précisément le dernier terme de l'influence du citrate de soude. Dans l'état où elle se trouve, la solution n'est pas précipitable par le nitrate de baryte, mais, pour peu qu'on ajoute la moindre trace de sulfate de soude, le précipité apparaît immédiatement avec ses caractères ordinaires.

L'acide citrique a donc une action manifeste pour empêcher dans une certaine mesure la précipitation de l'acide sulfurique par la baryte, et le terme de cette action est le cas où la proportion de l'acide citrique descend au-dessous d'un équivalent pour trois équivalents d'acide sulfurique.

Il s'agissait de savoir si, dans le phénomène que nous venons de signaler, la baryte elle-même était influencée par la présence de l'acide citrique, et si les composés inso-

lubles qu'elle forme avec d'autres acides pouvaient de même être maintenus en dissolution dans les mêmes circonstances.

Si l'on verse une dissolution de nitrate de baryte dans une solution de citrate de soude, le précipité qui se forme d'abord se dissout immédiatement par l'agitation, et il ne devient réellement permanent que lorsqu'on a

$$2(3NaO, \overline{Ci}) + 3BaO, \overline{Ci}.$$

Jusque-là, il se forme un citrate double soluble, mais la solution n'est pas stable et le citrate de baryte se dépose à la longue et en presque totalité. Les faits observés à l'égard de l'acide sulfurique et de la baryte se reproduisent tout aussi manifestes à l'égard de la strontiane et du plomb. Et il y a même ceci de remarquable, dans le cas du plomb, que le sulfate est directement soluble dans le citrate de soude.

Certain dès lors que cette influence se rattachait à une action générale, M. Spiller a passé en revue la presque totalité des acides et des bases.

L'intérêt de ces observations, qui non seulement sont importantes au point de vue du sujet qui nous occupe, mais encore se rattachent si directement à la Chimie analytique, me détermine à les reproduire ici entièrement.

Baryte. — Aucun des composés insolubles formés par cette base n'est directement précipitable en présence du citrate de soude. Les sels sur lesquels M. Spiller a opéré sont : les sulfate, phosphate, carbonate, borate, oxalate, tartrate, citrate et fluate. A l'exception du sulfate, tous les autres composés sont directement solubles dans le citrate de soude.

Strontiane. — Les sels essayés ont été les sulfate, phosphate et carbonate. Tous se sont maintenus en parfaite solution.

Chaux. — Les carbonate, phosphate et oxalate suivent

la règle générale; non seulement ils ne se forment pas en présence du citrate de soude, mais, en les supposant formés, ils se dissolvent directement dans une solution de ce sel.

Magnésie. — Les sels de cette base paraissent moins affectés que les précédents par la présence du citrate de soude. L'hydrate de magnésie et le phosphate ammoniaco-magnésien sont précipités comme à l'ordinaire. Le phosphate simple et le carbonate sont au contraire maintenus en dissolution.

Chrome. — A l'état d'acide chromique, ce métal n'est décelé ni par les dissolutions de plomb, ni par celles d'argent, de bismuth ou de baryte. Le chromate de plomb n'apparaît même pas quand on ajoute de l'acide acétique à la liqueur. Du reste, l'oxyde de chrome, pas plus que l'alumine ou le sesquioxyde de fer, n'est précipité par l'ammoniaque. Les phosphates de ces trois métaux sont également retenus en dissolution par l'acide citrique.

Sesquioxyde de fer. — En présence du citrate de soude, les persels de fer ne précipitent ni par le benzoate ni par le succinate d'ammoniaque. Ceci rend très difficile la constatation des acides succiniques et benzoïques, attendu qu'on ne peut se servir des moyens ordinaires pour décomposer le citrate. Le ferrocyanure de potassium ne donne aucune trace de bleu de Prusse, à moins qu'on n'ajoute de l'acide chlorhydrique au mélange; le sulfocyanure de potassium ne donne aucune coloration sensible.

Protoxyde de fer. — Ni la potasse, ni l'ammoniaque ne précipitent cet oxyde en présence de l'acide citrique. Le produit alcalin que l'on obtient par cette addition donne, par AzH^4S étendu, une coloration vert olive. Si la solution est concentrée, il y a formation d'un précipité immédiat surnagé par un liquide coloré. Le phosphate de fer se maintient en dissolution, malgré son insolubilité propre, et la réaction du cyanure rouge est complète-

ment dissimulée, en ce sens qu'elle ne donne pas de bleu de Prusse.

Manganèse. — Le résultat le plus frappant est celui que présente l'action du monosulfure alcalin. Le précipité de couleur de chair ne se manifeste pas dans ces circonstances, et le sulfure, quand il est précipité, se dissout facilement dans un citrate alcalin. Si c'est le citrate d'ammoniaque que l'on emploie comme dissolvant, l'ébullition en dégage des vapeurs de sulfhydrate d'ammoniaque. Le protoxyde de manganèse n'est pas précipité par la potasse, ni par le carbonate; cependant, par exposition à l'air, le bioxyde brun de manganèse se sépare de la première des deux solutions seulement.

Nickel. — Les solutions de ce métal ne précipitent ni par la potasse libre ou carbonatée, ni par le ferrocyanure de potassium; le sulfhydrate d'ammoniaque paraît être le seul réactif qui produise son effet ordinaire en présence du citrate de soude.

Cobalt. — Les solutions de ce métal se comportent comme celles de nickel avec les réactifs que nous venons de signaler. La solution alcaline de protoxyde de cobalt dans la potasse dépose du sesquioxyde quand elle est exposée à l'air.

Zinc. — L'oxyde de zinc ressemble à la magnésie, en ce sens qu'il est, comme elle, précipité par la potasse en présence du citrate de soude. Le carbonate de zinc est retenu en solution, mais le sulfure et le ferrocyanure ne sont pas influencés.

Plomb. — Parmi les composés insolubles de ce métal, on remarque que l'oxyde, le carbonate, le phosphate, le chromate, le sulfate, l'oxalate, le bromure, l'iodure, le cyanure ou le cyanoferrure sont tous maintenus en dissolution en présence du citrate de soude; le sulfure fait exception et apparaît comme à l'ordinaire.

Argent. — Lorsqu'on ajoute une petite quantité de

nitrate d'argent à une solution de citrate de soude bien neutre, il se forme un précipité au point de contact, là où les deux sels se trouvent à peu près dans le rapport de leurs équivalents; mais il suffit d'agiter le mélange pour voir le précipité disparaître. En continuant l'addition du sel d'argent, il arrive un moment où le précipité subsiste; il y a destruction du citrate de soude et formation de citrate d'argent insoluble. Parmi les composés d'argent qui se dissolvent à la faveur du citrate de soude, il faut citer le phosphate, l'oxalate, le tartrate et le citrate. Au contraire, le sulfure, le chlorure, le bromure et l'iodure, le ferrocyanure et le sulfocyanure conservent leur insolubilité ordinaire en présence de cet agent. Quant au cyanure, il s'y dissout très sensiblement, de telle sorte que, si l'on suppose une très petite quantité d'acide cyanhydrique ou de cyanure de potassium dans un liquide qui renferme du citrate de soude, le nitrate d'argent n'y produira aucun trouble, à moins que l'on n'en verse assez pour détruire tout le citrate.

Protoxyde de mercure. — Lorsqu'on mêle de l'acide citrique à un sel de protoxyde de mercure et qu'on y ajoute de la potasse, le protoxyde se dédouble en mercure métallique qui se précipite sous forme de petits globules gris, et en bioxyde qui reste en dissolution à la faveur du citrate alcalin. Le protochlorure, le proto-iodure et le protobromure sont précipitables à la manière ordinaire.

Bioxyde de mercure. — Le bisulfure et le biiodure ne sont pas sensiblement influencés dans leur précipitation; le biiodure cependant présente une certaine solubilité dans le citrate de soude, en sorte qu'on ne voit pas paraître la couleur rouge écarlate dans une dissolution mercurielle suffisamment étendue. Quant à l'oxyde et au carbonate, ils sont retenus tous deux en solution. Si l'on ajoute à l'un ou à l'autre de ces liquides alcalins de l'ammoniaque ou l'un de ces sels, il se forme

immédiatement un précipité blanc (chloro-amidure de mercure).

Cette dernière réaction n'est pas nouvelle; M. Brown a employé, il y a longtemps déjà, une solution de protochlorure de mercure, de chlorure de sodium et de carbonate de soude comme réactifs de l'ammoniaque. Ce réactif est si sensible que la plus légère trace d'ammoniaque se manifeste par l'opalescence du liquide.

Bismuth. — Ni l'oxyde, ni le carbonate de ce métal ne sont précipités en présence de l'acide citrique. Le chlorure de bismuth n'est pas précipitable par l'eau. Le sulfure conserve à peu près tous ses caractères.

Cuivre, cadmium, étain. — Les oxydes et les carbonates de ces métaux sont retenus en dissolution par le citrate de soude. Les sulfures conservent leur insolubilité et se précipitent à la manière ordinaire.

Antimoine. — La présence de l'acide citrique empêche la précipitation du chlorure d'antimoine par l'eau. Le sulfure y conserve ses caractères.

Acide arsénieux, acide arsénique. — On sait qu'un des principaux caractères de l'acide arsénieux est de donner un précipité jaune par HS. Ce caractère disparaît complètement en présence de l'acide citrique ou du citrate de soude; il suffit d'ajouter de l'acide chlorhydrique pour faire apparaître le précipité.

Deux autres caractères de l'acide arsénieux se rapportent à l'action des sels de cuivre et d'argent, avec lesquels il donne un précipité vert dans le premier cas, et jaune dans le second. Ces deux caractères manquent en présence du citrate de soude; il en est de même des composés insolubles que forme l'acide arsénieux avec les sels de chaux, de baryte, de plomb; ils sont tous solubles dans les citrates alcalins.

Or. — Le sulfate d'or se précipite en présence du citrate de soude; mais, avec le chlorure d'étain, au lieu

d'avoir le précipité pourpre de Cassius, on obtient un précipité vert sale.

Platine. — Le sulfure de ce métal ne précipite que difficilement à froid, mais il se sépare complètement à la température de l'ébullition. Le chlorure double de platine et d'ammoniaque ne se précipite de même qu'avec beaucoup de lenteur et a une tendance croissante à prendre la forme cristalline.

Voyons maintenant quelle est la théorie que M. Spiller a donnée de tous les curieux phénomènes qu'il a observés; selon lui, les citrates neutres posséderaient la propriété première de se combiner à d'autres sels, de manière à former une nouvelle classe de composés ayant la formule générale

$$3MO, \overline{Ci} + 3(MOSO^3),$$

formule dans laquelle l'acide sulfurique pourrait être remplacé par $CO^2 CrO^3$, BoO^3 ou par un seul équivalent d'acide phosphorique tribasique, secondement de se combiner aux citrates métalliques de manière à former des citrates doubles solubles. L'affinité qui existe entre les deux éléments de cette combinaison et celle qui s'exerce dans le cas des composés nouveaux dont nous venons de parler conspirent toutes deux pour maintenir à l'état de dissolution des sels insolubles par eux-mêmes et qui se précipiteraient sans cette circonstance.

Les faits sur lesquels reposent ces théories ont été constatés par les expériences précédentes; ils peuvent se résumer en deux points : 1° l'acide citrique peut masquer 3^{éq} d'acide sulfurique, 2° le citrate de soude forme des citrates doubles solubles avec la chaux, la baryte, l'argent, etc.

On peut encore faire valoir cette circonstance que les carbonates de baryte et de plomb se dissolvent dans les citrates neutres en formant un liquide alcalin dans lequel

le nouveau métal se trouve à l'état de citrate double. En outre, la solution alcaline provenant de l'action du carbonate de soude sur un sel de manganèse en présence du citrate de soude ne dépose pas de bioxyde de manganèse par son exposition à l'air, tandis qu'une autre solution contenant de la potasse caustique, au lieu de carbonate, laisse déposer du bioxyde.

La même chose se remarque dans le cas d'un sel de cobalt, et les deux faits se trouvent expliqués par la théorie précédente, l'affinité de l'acide carbonique donnant lieu à la formation d'un sel double qu'on pourrait appeler citro-carbonate et dont la composition serait

$$3MnO, Ci + 3(MnOCO^2).$$

Quelques années plus tard, M. Lebaigue, reprenant en partie les expériences de M. Spiller, donnait une interprétation différente aux faits rapportés par le chimiste anglais. Tout en constatant que les réactions étudiées par M. Spiller sont sensiblement identiques avec celles qu'il a constatées lui-même, M. Lebaigue pense que ces dissolutions de précipités, ordinairement insolubles dans les citrates alcalins, sont dues à des causes différentes qu'il énumère ainsi :

1° Les citrates alcalins mis en contact avec un grand nombre de sels insolubles ou de dissolutions métalliques donnent naissance à un double échange entre les acides et les bases. Le résultat de cet échange donne une solution qui n'est stable qu'autant que le citrate ayant pris naissance est lui-même soluble.

2° Les citrates insolubles se dissolvent dans les citrates alcalins, dans des proportions déterminées.

3° Dans les solutions salines additionnées de citrate alcalin, certains caractères génériques des acides et des bases ne deviennent apparents qu'après que, par suite de la double décomposition, le citrate formé a saturé le citrate

alcalin, ou, en d'autres termes, lorsque le sel précipitable est en excès par rapport au citrate alcalin. Les réactifs qui, dans de semblables solutions, conservent leurs caractères ordinaires sont ceux qui donnent naissance à des précipités sur lesquels les citrates alcalins sont sans action.

4° L'acide citrique étant tribasique peut saturer 3éq non seulement de la même base, mais aussi de bases différentes, et donner naissance à des citrates doubles solubles. Mais les citrates neutres $3MO,\overline{Ci}$ ne peuvent plus dissoudre d'autres oxydes, si ce n'est par substitution.

A l'appui de ces conclusions, M. Lebaigue décrit, dans son Mémoire, un certain nombre d'expériences dont nous donnerons ici les principales :

1° Si l'on prend, dit-il, une solution neutre de citrate de soude qu'on colore par du tournesol, et si l'on y ajoute du carbonate de chaux bien lavé, la dissolution s'opère facilement, et les liqueurs deviennent alcalines, comme l'indique la coloration bleue du tournesol. Au bout de quelque temps, il se dépose un précipité de citrate de chaux en même temps qu'il se forme du carbonate de soude. Il s'est donc fait dans ce mélange un double échange entre les acides et les bases.

En opérant de la même manière avec le citrate de soude et le sulfate de chaux, M. Lebaigue a constaté que la solution se faisait facilement et que la liqueur laissait déposer à la longue du citrate de chaux; le sulfure de manganèse et le sulfate de protoxyde de fer ont donné lieu aussi à des résultats identiques.

« S'il était vrai, ajoute enfin M. Lebaigue, comme dernier argument, qu'il se forme dans ces circonstances un sel double composé de citrate alcalin et de sulfate, carbonate, etc., parce que le précipité qui apparaît quand on ajoute une solution saline à un citrate alcalin se dissout, l'opération inverse devrait donner lieu tout aussi bien à la même réaction, c'est-à-dire à la formation de ce sel double soluble, et l'on devrait également produire ce composé quand

on ajoute à une solution saline un peu de citrate alcalin. Or cela n'a pas lieu; ainsi, quand on verse une solution d'azotate de baryte dans du citrate de soude, il se forme un précipité qui se dissout rapidement, mais si l'on verse dans du nitrate de baryte dissous quelque peu de citrate alcalin, il se forme un précipité qui ne se redissout pas.

» Le fait s'explique en admettant que dans le premier cas la solution s'opère parce que le citrate alcalin en excès dissout le citrate de baryte formé, tandis que dans le second cas le citrate alcalin, n'étant pas en excès, ne peut dissoudre le citrate de baryte qui prend naissance. »

2° Le résultat des expériences que je viens de décrire démontre du même coup la deuxième proposition de M. Lebaigue.

3° A l'appui de sa troisième conclusion, le même chimiste fait remarquer, par exemple, qu'une solution de protosulfate de fer à laquelle on ajoute très-peu de citrate alcalin conserve ses caractères, c'est-à-dire précipite par le ferrocyanure de potassium. Si c'est le sel de fer qui est en petite quantité par rapport au citrate alcalin, ses propriétés sont masquées.

4° Enfin, M. Lebaigue fait remarquer que, l'acide citrique étant un acide tribasique, les $3^{éq}$ d'eau de constitution peuvent être remplacés par 1, 2 ou $3^{éq}$ de la même base ou de bases différentes et former des citrates suracides, acides ou neutres, simples ou complexes. « J'ai, dit-il, pu obtenir des solutions où les $3^{éq}$ d'eau basique de l'acide citrique étaient remplacés par trois bases différentes sans qu'il y eût de décomposition apparente. » A ce sujet, l'auteur fait remarquer que jusqu'ici on avait admis que le sesquioxyde de fer peut se dissoudre dans les citrates alcalins et surtout dans le citrate d'ammoniaque. Le fait n'est vrai qu'autant qu'on opère avec du citrate acide; s'il est neutre, il est impropre à dissoudre le sesquioxyde de fer, si ce n'est par voie de substitution. Ainsi le citrate neutre d'ammoniaque

peut, à l'aide de la chaleur, dissoudre un peu de sesquioxyde de fer, mais ce dernier remplace un peu d'ammoniaque qui se dégage.

II. — Recherches de M. Ed. Landrin sur les citrates ammoniacaux. — Préparation de sels cristallisés et rigoureusement définis.

Je viens d'exposer les travaux de M. John Spiller et de M. Lebaigue, et je dois dire que mes recherches personnelles sont plutôt d'accord avec les conclusions de ce dernier chimiste qu'avec celles du savant anglais. L'existence surtout de sels définis correspondant à la formule

$$3MO, \overline{Ci} + 3(MO, SO^3)$$

me parait tout à fait improbable; du moins, jusqu'à présent, n'ai-je pu en former synthétiquement un seul. Je reviendrai à cet égard sur une seule expérience, faite, du reste, déjà en partie par MM. Spiller et Lebaigue.

Si l'on prend, dit le premier de ces auteurs, parties égales de carbonate de soude et qu'on neutralise l'une par l'acide citrique et l'autre par l'acide sulfurique, et qu'on ajoute ensuite au mélange une solution de nitrate de baryte, le précipité se dissout bien, comme l'a constaté pour la première fois M. Spiller; mais il ne s'en redissout qu'une très faible partie, et il ne s'en redissout plus du tout si l'on substitue l'eau de baryte au nitrate de baryte. Si enfin, et c'est là le point nouveau mis en évidence, on reprend le mélange primitif correspondant à la formule

$$\overline{Ci}, 3NaO + 3(NaO SO^3)$$

et si on le concentre, ou bien même si on le refroidit simplement, on peut séparer par cristallisation tout le sulfate de soude qui y est contenu. Il me semble donc qu'on ne peut admettre, après une telle expérience, l'existence d'un composé aussi instable.

Quelles sont dès lors pour moi les causes qui annulent les propriétés chimiques principales de certaines solutions métalliques, en présence des citrates alcalins et en particulier du citrate d'ammoniaque ?

Elles sont de plusieurs ordres :

1° Certains précipités sont solubles dans les citrates alcalins, comme l'a montré M. John Spiller.

2° Presque tous les citrates, même ceux qui sont insolubles dans l'eau, se dissolvent, au moins à chaud, dans les citrates alcalins.

3° Il existe des citrates doubles solubles dans l'eau.

4° Les sels correspondant à la formule $\overline{Ci}$, 2MO, M'O, dans laquelle M est un métal alcalin et M' un métal quelconque, se forment dans la plupart des cas assez facilement et sont eux-mêmes très solubles dans l'eau.

C'est ce que je me propose de démontrer, en prenant pour type le citrate d'ammoniaque et en examinant comment il se conduit en présence d'un certain nombre d'oxydes.

Oxydes alcalinoterreux, baryte, chaux, strontiane, oxydes de plomb et de cadmium. — Si l'on prend de l'acide citrique saturé d'ammoniaque, et si l'on y ajoute lentement du carbonate de baryte en quantité telle qu'il y ait $1^{éq}$ de baryte pour $1^{éq}$ d'acide citrique, si l'on porte ensuite le mélange à l'ébullition, on constate que la baryte ou son carbonate déplace peu à peu l'ammoniaque et donne une solution claire; la solution étant complètement faite, si on la laisse refroidir lentement, on voit apparaître un précipité qui, peu à peu, va en augmentant.

L'analyse montre que le précipité ainsi obtenu est du citrate de baryte à trois équivalents de base, tandis que le liquide qui surnage contient encore une portion de ce citrate, ainsi que du citrate acide d'ammoniaque. Si, séparant le précipité formé, on concentre de nouveau le liquide, on peut en séparer complètement le citrate tribasique de baryte.

La chaux, la strontiane, l'oxyde de plomb, l'oxyde de cadmium donnent dans les mêmes conditions des réactions analogues; ces bases se dissolvent dans l'acide citrique en formant des citrates tribasiques de baryte, de chaux, de strontiane, de plomb, de cadmium, solubles eux-mêmes dans les solutions étendues de citrate alcalin, mais insolubles dans les solutions concentrées. A cet état, les métaux ne précipitent plus complètement par leurs réactifs ordinaires; mais je crois que ce phénomène n'est pas spécialement dû à l'acide citrique et que ce corps agit dans ce cas comme un très grand nombre de principes organiques dont la présence suffit pour empêcher la précipitation de certains métaux.

Alumine. Formation du citrate double d'ammoniaque et d'alumine biammoniacal. — Si l'on dissout de l'alumine en gelée et en excès dans le citrate d'ammoniaque ou dans l'acide citrique, qu'on sature ensuite d'ammoniaque, on constate qu'une certaine portion d'alumine se dissout. Si l'on concentre alors au bain-marie cette dissolution, puis si on l'abandonne à l'évaporation spontanée, à l'air ou dans le vide au-dessus de l'acide sulfurique, on voit se former des cristaux blancs qui entraînent toute l'alumine dissoute. La liqueur mère concentrée après cette séparation ne laisse plus en effet déposer que des cristaux de citrate ammoniacal $C^{12}H^{5}O^{11}, 2AzH^{4}O, HO$.

Les cristaux ainsi obtenus, recueillis, lavés et séchés dans le vide, en présence de l'acide sulfurique, ont été analysés. Les résultats obtenus sont les suivants :

Carbone...........	29,69	29,30
Hydrogène.........	5,40	5,58
Oxygène...........	43,13	43,40
Azote.............	11,40	11,30
Alumine	10,38	10,42
	100,00	100,00

correspondant sensiblement à la formule

$$C^{12}H^5O^{11}, 2AzH^4O, HO + C^{12}H^5O^{11}, 2AzH^4O, Al^2O^3$$

qui exigerait :

Carbone	29,09
Hydrogène	5,45
Oxygène	43,63
Azote	11,32
Alumine	10,51
	100,00

Le sel ainsi obtenu peut donc être considéré comme un citrate double formé par l'union du citrate d'alumine biammoniacal et du citrate biammoniacal ordinaire. Ce citrate double se forme aussi bien à chaud qu'à froid, mais à la condition toutefois qu'on opère sur de l'alumine en gelée : l'alumine calcinée ne se dissout en effet que très difficilement dans l'acide citrique ou dans le citrate d'ammoniaque.

Les dissolutions de ce sel sont légèrement alcalines; elles ne précipitent pas par un excès d'ammoniaque, mais elles sont précipitées partiellement et au bout de quelque temps par la potasse, par les carbonates alcalins et par le sulfhydrate d'ammoniaque. Avec le phosphate de soude, elles ne donnent pas de précipité.

Sesquioxyde de fer. Formation du citrate double d'ammoniaque et de sesquioxyde de fer biammoniacal. — Le sesquioxyde de fer se comporte de deux manières en présence du citrate d'ammoniaque :

1° Si l'on dissout du sesquioxyde de fer précipité et lavé dans l'acide citrique ou le citrate d'ammoniaque, de manière que la proportion de sesquioxyde de fer ne dépasse pas un demi-équivalent pour 1^{éq} d'acide citrique, tout en pouvant être inférieure à cette limite, et si l'on concentre la dissolution, il se forme d'abondants cristaux

rouge brun qui, séchés, ont une couleur jaune. Abandonnés à l'air, ces cristaux ne tardent pas à s'effleurir et prennent alors une couleur brune sans toutefois se décomposer.

Séchés à 100°, ils donnent à l'analyse :

	Trouvé.	Calculé.
Carbone	27,40	27,53
Hydrogène	5,27	5,16
Oxygène	41,21	41,31
Azote	10,80	10,71
Sesquioxyde de fer	15,32	15,29
	100,00	100,00

L'analyse montre de plus qu'ils cristallisent avec $4^{éq}$ d'eau : la formule qui représente leur composition à l'état cristallisé est donc

$$C^{12}H^{5}O^{11}, 2AzH^{4}O, HO + C^{12}H^{5}O^{11}, 2AzH^{4}O, Fe^{2}O^{3} + 4HO.$$

Dans ce premier cas, le sesquioxyde de fer se conduit donc comme l'alumine ; il forme un citrate double d'ammoniaque et de citrate de fer biammoniacal, bien cristallisé.

Les dissolutions de ce sel sont aussi alcalines ; elles ne précipitent pas par l'ammoniaque en excès ; elles sont précipitées partiellement par le sulfhydrate d'ammoniaque. Le phosphate de soude n'y précipite pas le fer, et l'hydrogène sulfuré, agissant comme s'il se trouvait en présence des acétates alcalins, l'entraîne au contraire à l'état de sulfure.

Ces dissolutions possèdent du reste tous les autres caractères indiqués par M. Spiller pour les dissolutions de sesquioxyde de fer dans les citrates alcalins ; l'acide succinique et l'acide benzoïque n'y donnent aucun précipité, le sulfocyanure de potassium aucune coloration, et le

ferrocyanure de potassium produit une simple coloration verte.

2° Si, au lieu d'ajouter au citrate d'ammoniaque une proportion déterminée de sesquioxyde de fer, on en ajoute en excès, les choses ne se passent plus de la même manière; il se dissout une très forte proportion de sesquioxyde; puis, par la concentration, la liqueur prend l'aspect sirupeux, et, si l'on pousse plus loin la dessiccation, on obtient des écailles amorphes analogues au citrate de fer du commerce. Au point de vue médical et pharmaceutique, ces faits sont intéressants à connaître; on fabrique en effet d'assez grandes quantités de citrate de fer ammoniacal et jusqu'à présent on a livré, sous ce nom, une matière à composition très variable, ayant des teneurs en fer très différentes et produisant par conséquent des effets thérapeutiques plus ou moins énergiques. Il y aurait donc intérêt à ne préparer que le sel dont nous venons de donner la formule et dont la teneur en sesquioxyde est forcément constante.

2° *Sesquioxydes de manganèse et de chrome.* — Le sesquioxyde de manganèse hydraté se conduit d'une façon toute particulière en présence de l'acide citrique; si l'on essaye en effet de dissoudre cet oxyde dans l'acide citrique ou dans le citrate d'ammoniaque, il se décompose et passe à l'état de protoxyde. L'oxygène mis en liberté par cette transformation brûle l'acide citrique et donne les produits ordinaires de l'oxydation de ce corps, en même temps qu'il se dégage des torrents d'acide carbonique.

Si l'on tente le même essai avec du sesquioxyde de chrome, cet oxyde ne se dissout qu'en très petite quantité dans le citrate d'ammoniaque; si l'on concentre la liqueur séparée par filtration de l'excès d'oxyde de chrome, il se forme des cristaux verdâtres, mais ces cristaux ne sont autre chose que du citrate biammoniacal, entraînant à

l'état d'eau d'interposition une petite portion de citrate de chrome.

Les citrates doubles de sesquioxyde de chrome et de manganèse ne se forment donc pas dans les mêmes circonstances que les sels semblables de fer et d'alumine.

Magnésie. Formation du citrate de magnésie biammoniacal. — La magnésie et les autres oxydes que je vais maintenant étudier se conduisent d'une façon différente; au lieu de donner des citrates solubles dans les citrates alcalins ou des citrates doubles, ces oxydes donnent avec le citrate d'ammoniaque des composés par voie de substitution dans lesquels 1éq d'acide citrique est saturé non plus par 2éq d'ammoniaque et par 1éq d'eau, mais bien par 2éq d'ammoniaque et 1éq d'oxyde. Tous ces composés sont bien cristallisés, solubles dans l'eau et dans les citrates alcalins.

Ils se forment dans les mêmes circonstances, si l'on a soin de prendre, dans tous les cas, 1éq d'oxyde pour 1éq d'acide citrique. Si l'on essaye de dissoudre plus d'oxyde, 2éq par exemple, on obtient des dissolutions sirupeuses qui tantôt ne cristallisent pas, comme cela a lieu pour le sesquioxyde de fer, qui tantôt laissent au contraire déposer des cristaux qui ne sont pas, comme on aurait pu le supposer, des citrates à 2éq de base et 1éq d'ammoniaque, mais bien les citrates biammoniacaux à 1éq de base, dont nous décrivons ci-dessous les propriétés et la constitution.

Dans le cas particulier de la magnésie, le sel correspondant est obtenu en dissolvant, dans 1éq d'acide citrique ou de citrate d'ammoniaque, 1éq de magnésie ou de carbonate de magnésie. La dissolution concentrée, puis abandonnée à l'évaporation spontanée, laisse déposer des petits cristaux qui s'agglomèrent et finissent par former une croûte assez épaisse; ces cristaux, lavés, puis séchés, présentent à l'analyse la composition suivante :

	Trouvé.	Calculé.
Carbone	30,30	30,38
Hydrogène	5,60	5,49
Oxygène	44,15	43,88
Azote	11,61	11,81
Magnésie	8,34	8,44
	100,00	100,00

Le sel contient, en outre, comme eau de cristallisation :

Citrate sec	92,80	92,94
Eau	7,30	7,06
	100,00	100,00

Le sel cristallisé correspond donc bien à la formule $C^{12}H^{5}O^{11}$, $2AzH^{4}O$, $MgO + 2HO$. Le citrate de magnésie biammoniacal est blanc, soluble dans l'eau, très peu soluble dans l'alcool, exempt de la saveur amère des sels magnésiens ; exposé à l'air, il ne subit aucune altération.

Ses dissolutions sont alcalines ; elles ne sont précipitées ni par l'ammoniaque, ni par les carbonates alcalins ; elles précipitent partiellement par la potasse et sont complètement décomposées par le phosphate de soude qui en sépare la magnésie à l'état de phosphate ammoniaco-magnésien, conformément aux observations antérieures de M. Spiller et de M. Lebaigue, et au procédé analytique indiqué par M. Joulie, pour le dosage des phosphates.

Protoxyde de manganèse. — Formation du citrate de manganèse biammoniacal. — Si l'on fait réagir sur le citrate d'ammoniaque du carbonate de manganèse (1éq d'acide citrique pour 1éq de carbonate de manganèse), jusqu'à dissolution complète du carbonate, si l'on concentre la dissolution et si l'on fait cristalliser, on obtient un sel blanc jaunâtre en croûtes cristallines. Il donne à l'analyse, lorsqu'il a été séché à 100° :

	Trouvé.	Calculé.
Carbone	28,30	28,51
Hydrogène	5,22	5,15
Oxygène	41,24	41,19
Azote	11,20	11,09
Protoxyde de manganèse	14,04	14,06
	100,00	100,00

Comme ce sel ne contient pas d'eau de cristallisation, il a pour formule

$$C^{12}H^5O^{11}, 2AzH^4O, MnO.$$

Les dissolutions de citrate de manganèse biammoniacal sont alcalines; elles ne précipitent ni par l'ammoniaque, ni par la potasse; elles sont précipitées incomplètement par les carbonates alcalins et précipitées complètement par le sulfhydrate d'ammoniaque, contrairement aux caractères indiqués par M. John Spiller pour l'action des monosulfures alcalins sur les dissolutions de sels de protoxyde de manganèse dans les citrates alcalins.

Oxyde de nickel. — Formation du citrate de nickel biammoniacal. — L'hydrate d'oxyde de nickel se dissout dans le citrate d'ammoniaque équivalent à équivalent. La dissolution concentrée laisse déposer un sel bleu verdâtre cristallisé. Très soluble dans l'eau, le citrate de nickel biammoniacal absorbe à la longue l'humidité de l'atmosphère et se décompose en donnant des gros cristaux de citrate biammoniacal et de citrate de nickel déliquescent. Sa composition, lorsqu'il a été purifié et séché, est

	Trouvé.	Calculé.
Carbone	28,32	28,29
Hydrogène	5,15	5,11
Oxygène	41,00	40,86
Azote	10,85	11,01
Oxyde de nickel	14,68	14,73
	100,00	100,00

Comme il contient en outre 4^{éq} d'eau, sa formule à l'état cristallin est

$$C^{12}H^5O^{11}, 2AzH^4O, NiO + 4HO.$$

Les solutions de ce sel sont alcalines; elles ne précipitent ni par l'ammoniaque, ni par la potasse, ni par les carbonates alcalins, tout en donnant une coloration bleue avec ces réactifs; elles précipitent complètement par le sulfhydrate d'ammoniaque et par l'hydrogène sulfuré, ce dernier réactif n'agissant, dans ce cas, comme pour le fer, qu'à cause du citrate alcalin.

Oxyde de cobalt. — Formation du citrate de cobalt biammoniacal. — L'hydrate d'oxyde de cobalt se dissout, comme l'hydrate d'oxyde de nickel, dans le citrate d'ammoniaque, équivalent à équivalent. La solution donne par concentration des croûtes cristallines d'un sel couleur chocolat, donnant néanmoins avec l'eau des solutions roses.

Sa composition, lorsqu'il est pur et sec, est :

	Trouvé.	Calculé.
Carbone	28,15	28,29
Hydrogène	5,30	5,11
Oxygène	40,70	40,86
Azote	11,20	11,01
Oxyde de cobalt	14,65	14,73
	100,00	100,00

Il contient, en outre, 4^{éq} d'eau, comme le sel de nickel. Sa formule est donc

$$C^{12}H^5O^{11}, 2AzH^4O, CoO + 4HO.$$

Ses dissolutions alcalines ne précipitent, ni par l'ammoniaque, ni par la potasse, ni par les carbonates alcalins; elles précipitent, au contraire, par le sulfhydrate d'ammoniaque et par l'hydrogène sulfuré, comme le font le fer et le nickel, grâce à la présence du citrate alcalin.

Oxyde de zinc. — Formation du citrate de zinc

biammoniacal. — Si l'on dissout de l'oxyde de zinc ou du carbonate de zinc dans l'acide citrique saturé d'ammoniaque ($1^{éq}$ pour $1^{éq}$), la solution concentrée laisse déposer de très beaux cristaux de citrate de zinc biammoniacal qui, desséchés à 100°, présentent la composition suivante :

Carbone...........	28,03	27,91
Hydrogène.........	5,16	5,04
Oxygène...........	40,26	40,31
Azote.............	10,69	10,85
Oxyde de zinc......	15,86	15,89
	100,00	100,00

Ce sel ne contient pas d'eau de cristallisation ; il a donc pour formule

$$C^{12}H^{5}O^{11}, 2AzH^{4}O, ZnO.$$

Ses dissolutions alcalines ne sont précipitées ni par l'ammoniaque, ni par la potasse ; elles sont précipitées partiellement par les carbonates alcalins et complètement précipitées par le sulfhydrate d'ammoniaque.

Bioxyde de cuivre. — Formation du citrate de cuivre biammoniacal. — L'oxyde noir de cuivre ne se dissout pas dans l'acide citrique, mais son carbonate s'y dissout facilement et donne une solution qui laisse déposer des cristaux blanc verdâtre, ressemblant beaucoup au citrate de nickel. Séchés à 100°, ils donnent à l'analyse les résultats suivants :

	Trouvé.	Calculé.
Carbone...........	27,88	28,04
Hydrogène.........	5,26	5,06
Oxygène..........	40,54	40,51
Azote.............	10,80	10,91
Oxyde de cuivre....	15,52	15,48
	100,00	100,00

Cristallisé, il contient $2^{éq}$ d'eau; sa formule est donc

$$C^{12}H^5O^{11}, 2\,AzH^4O, CuO + 2HO.$$

Les dissolutions de ce sel sont alcalines; elles ne précipitent ni par l'ammoniaque, ni par la potasse, ni par les carbonates alcalins; elles précipitent complètement par l'hydrogène sulfuré, par le ferrocyanure de potassium; enfin les chromates alcalins et l'oxalate d'ammoniaque n'y donnent pas leurs réactions ordinaires.

Antimoine, bismuth, étain. — Dans aucun cas, je n'ai pu dissoudre les oxydes d'antimoine, de bismuth et d'étain dans l'acide citrique ou le citrate d'ammoniaque. Les sels de ces métaux se dissolvent bien, il est vrai, dans les citrates alcalins, comme l'a constaté M. John Spiller, mais ils ne paraissent pas y former de combinaisons nettement définies.

Bioxyde de mercure. — Formation du citrate de mercure biammoniacal. — Le bioxyde de mercure se dissout parfaitement bien dans l'acide citrique et dans le citrate d'ammoniaque; si l'on concentre la dissolution jusqu'à l'état sirupeux, il s'en sépare au bout d'un certain temps des cristaux de citrate de mercure biammoniacal. Ce sel est donc très soluble dans l'eau, aussi est-il plus difficile à préparer que les précédents; purifié et séché, il présente la composition suivante :

	Trouvé.	Calculé.
Carbone............	22,01	22,15
Hydrogène..........	3,85	4,00
Oxygène............	31,89	32,00
Azote..............	8,90	8,62
Bioxyde de mercure..	33,35	33,23
	100,00	100,00

correspondant à la formule

$$C^{12}H^5O^{11}, 2\,AzH^4O, HgO.$$

Les solutions de citrate de mercure biammoniacal précipitent par la potasse, par les carbonates alcalins, par l'iodure de potassium et par l'hydrogène sulfuré, absolument comme les sels de mercure.

Oxyde d'argent. — Si l'on met en contact avec $1^{éq}$ d'acide citrique $1^{éq}$ d'oxyde d'argent, celui-ci se dissout facilement, mais en très peu de temps la solution est réduite et l'argent se précipite sous forme d'une poudre noire. Je n'ai donc pu, pour cette raison, préparer le citrate d'argent ammoniacal.

En résumé, les quatre propositions que j'ai énoncées au commencement de ce Chapitre sont démontrées par l'ensemble de mes recherches; en particulier, l'existence de citrates ammoniacaux cristallisés à composition rigoureusement définie montre que ces sels présentent tous les caractères des dissolutions d'oxydes métalliques dans les citrates alcalins, caractères indiqués par M. John Spiller dans son travail; ces sels doivent donc toujours tendre de préférence à se former lorsqu'on met des dissolutions métalliques en présence des citrates alcalins.

PHÉNOMÈNES HYDRODYNAMIQUES INVERSEMENT ANALOGUES A CEUX DE L'ÉLECTRICITÉ ET DU MAGNÉTISME

PAR M. BJERKNES,
Professeur à Christiania.

COMPTE RENDU PAR M. BERTIN.

§ I. — HISTORIQUE.

Il s'agit ici des attractions et des répulsions produites par les corps vibrants. Ce n'est pas la première fois qu'il en est question dans ces *Annales:* dans le numéro de fé-

vrier 1872, j'ai déjà rendu compte des travaux qui avaient été faits sur ce sujet. J'ai d'abord rappelé que, en 1834, le docteur Guyot, notre compatriote, avait observé qu'un diapason en vibration attire les corps légers, tels que le papier. J'ai décrit ensuite les expériences faites en Angleterre, en 1869, par M. Guthrie, et celles faites en Allemagne, en 1870, par M. Schellbach. Celles-ci sont les plus intéressantes, parce que, généralisant l'expérience, M. Schellbach a fait voir que tout corps sonore agit sur les corps voisins, mais d'une manière différente, suivant qu'ils sont plus ou moins denses que le milieu dans lequel ils sont plongés; dans l'air, ils attirent les corps plus lourds que l'air, comme le papier, et repoussent les corps plus légers, comme la flamme d'une bougie. Ces faits restèrent sans explication : sir William Thomson annonça bien, il est vrai, qu'il en possédait la théorie complète; mais cette théorie ne fut pas publiée ([1]).

On pouvait croire ces expériences oubliées; mais un savant mathématicien de la Norvège, M. Bjerknes, professeur de Mathématiques à l'Université de Christiania, s'en préoccupait, et, après plusieurs années d'efforts, il parvenait à déduire, d'une étude approfondie de l'Hydrodynamique, toute une série de phénomènes analogues aux précédents. Il a fait part de ses recherches à notre Académie des Sciences dans cinq Notes, présentées en mars et juin 1877 ([2]), qui furent suivies de deux autres, publiées en janvier et février 1879 ([3]), puis d'une huitième en juillet 1879 ([4]) et d'une neuvième en août 1881 ([5]).

M. Bjerknes fit plus, il vint à Paris et présenta ses

([1]) *Ann. de Chim. et de Phys.*, 4e série, t. XXV, p. 199 à 208.

([2]) *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. LXXXIV, p. 1222, 1309, 1375, 1446, 1493.

([3]) *Ibid.*, t. LXXXVIII, p. 165 et 280.

([4]) *Ibid.*, t. LXXXIX, p. 144.

([5]) *Ibid.*, t. LXXXXIII, p. 303.

expériences à la Société de Physique dans la séance du 18 juillet 1879 [1]. On les trouvera consignées dans le recueil de cette Société et dans le *Journal de Physique* pour 1880 [2]. Ces expériences excitèrent un vif intérêt.

C'est donc avec un grand plaisir que nous avons retrouvé M. Bjerknes à l'Exposition d'électricité, répétant, avec l'aide de son fils, ses belles expériences devant un auditoire empressé, qui ne lui a pas fait défaut un seul jour. Depuis la séance de la Société de Physique, elles s'étaient encore enrichies de plusieurs faits nouveaux, et l'appareil dont l'auteur se sert maintenant est construit avec une rare habileté. J'ai donc pensé que les lecteurs des *Annales* seraient bien aises de connaître ces expériences dans leur ensemble, et, après les avoir vues plusieurs fois, j'ai demandé à l'auteur des notes suffisantes pour pouvoir en parler pertinemment.

L'histoire des travaux de M. Bjerknes est tout entière dans les articles des *Comptes rendus* que nous avons cités plus haut. Je vais la résumer d'après les Notes qu'il m'a remises.

« Mes recherches hydrodynamiques, dit M. Bjerknes, ont eu pour point de départ les leçons qne Dirichlet a faites à Göttingue dans l'hiver de 1855 à 1856, où il étudia son nouveau et fondamental problème de la sphère restant en repos dans un fluide agité et incompressible. C'était sous l'impression des idées philosophiques exposées par Euler dans ses *Lettres à une princesse d'Allemagne* que j'avais suivi ce cours instructif, avec la pensée d'arriver à des explications plus mécaniques des phénomènes de la nature, en poursuivant, dans un sens qu'il restait à déterminer, la solution des problèmes hydrodynamiques qui étaient ainsi introduits dans la science.

---

[1] *Séances de la Société française de Physique pour* 1879, p. 185.

[2] *Journal de Physique*, t. IX, p. 74 à 80.

» Dirichlet avait proposé comme exercice à ses élèves de remplacer la sphère par un ellipsoïde. La solution fut donnée d'une manière indépendante d'abord par Schering et plus tard par Clebsch. Cette solution fut ensuite généralisée par moi, et ce fut mon premier pas dans la direction de ces études [1]. »

Le second Mémoire ne parut que sept ans après. Il était basé sur cette idée qu'il fallait considérer le corps immergé non seulement dans le cas où il est solide, mais encore dans le cas où il change de forme et surtout de volume; en d'autres termes, il fallait tenir compte des mouvements internes des corps. Le problème de Dirichlet fut d'abord étendu à la sphère qui se mouvait dans un liquide en changeant de volume [2].

Une paralysie des mains interdit à M. Bjerknes tout travail pendant cinq ans : ce n'est qu'en 1868 que le problème important relatif à plusieurs corps immergés fut résolu [3].

Mais ces corps n'étaient encore que des sphères de volume invariable : pour étendre la solution du problème au cas des sphères de volume variable, il fallut encore trois

---

[1] Voir sur ce sujet les Mémoires suivants de M. Bjerknes :

1° *Notices historiques sur le problème de Dirichlet relatif à la sphère et à l'ellipsoïde, contenant la solution de Schering*, 1855-1856 (*Göttinger Nachrichten*, 1873); 9 pages en allemand.

2° *Généralisation du problème relatif à un ellipsoïde au repos dans un fluide agité et indéfini, basée sur une généralisation faite en* 1855-1856 *de la solution de Schering* (*Göttinger Nachrichten*, 1873); 13 pages en allemand.

3° *Généralisation du problème relatif aux mouvements que produit le déplacement d'un ellipsoïde, dans un fluide non élastique, supposé en repos et indéfini* (*Göttinger Nachrichten*; 1873-1874, t. I, II, III); 71 pages en français.

[2] *Sur l'état intérieur d'un fluide incompressible, dans lequel une sphère se meut en changeant de volume* (*Transactions de la Société des Sciences de Christiania pour* 1863); 31 pages en norvégien.

[3] *Sur les mouvements simultanés de corps sphériques, de formes invariables dans un fluide incompressible* (*ibid.*, 1868); 52 pages en norvégien.

ans d'efforts : cette fois, pour lui donner plus de publicité, l'auteur publia son Mémoire en français ([1]).

La solution était complète, mais, étant trop générale, elle était trop compliquée. Elle se simplifiait au contraire singulièrement quand on supposait que le mouvement des sphères et leur changement de volume étaient assujettis à la loi de l'isochronisme, c'est-à-dire quand on considérait des sphères vibrantes. Alors apparaissaient tout de suite, entre ces sphères, des forces attractives ou répulsives assujetties à la loi de la raison inverse du carré des distances et qui rendaient les corps vibrants assimilables à des corps électrisés ou aimantés. Ces analogies donnaient aux expériences que l'Analyse avait prévues un intérêt considérable, et il était urgent de procéder à la vérification expérimentale ([2]).

Il est évident qu'un professeur de Mathématiques, sans laboratoire, sans préparateur, devait rencontrer ici des difficultés insurmontables. Aussi M. Bjerknes finit-il par réclamer l'aide de son collègue, M. Schiötz, professeur de Physique à l'Université de Christiania, et de M. Schintz, son préparateur ([3]). Cette collaboration produisit le dis-

---

([1]) *Sur les mouvements simultanés de corps sphérique de formes variables dans un fluide indéfini et incompressible* (*ibid.*, 1871); 81 pages en français.

([2]) *Communications préliminaires sur les actions résultant des mouvements de corps sphériques dans un fluide incompressible, ces mouvements étant accompagnés de dilatation et de contraction* (*Transactions de Christiania pour* 1875); 14 pages en norvégien.

Rapport de l'auteur sur la Communication précédente (*Repertorium der Mathematik von Kœnigsberg und Zeuner*, 1876); 41 pages en allemand.

Sur les pressions que font naître des mouvements simultanés de plusieurs corps sphériques dans un fluide incompressible, ces mouvements étant accompagnés de contractions et de dilatations (*Göttinger Nachrichten*, 1876, I); 44 pages en allemand.

([3]) *Essai sur les attractions et répulsions apparentes des corps qui se meuvent dans l'eau*, par M. Schiötz, professeur de Physique à l'Université de Christiania, présenté par M. Bjerknes à la Société de Göttingue, avec

positif expérimental que nous avons vu fonctionner à Paris en 1879.

M. Bjerknes présenta lui-même ses expériences au public dans un premier article publié dans la *Nature*, journal populaire édité à Christiania ([1]), et dans un second travail inséré dans les *Transactions des réunions des naturalistes scandinaves* ([2]).

L'appareil que l'on a vu fonctionner à l'Exposition universelle est plus complet et plus perfectionné que le précédent, et ce n'est que justice de rendre hommage à l'habileté avec laquelle il a été construit par MM. Andersen et Gjosten, de Christiania.

§ II. — Expériences de M. Bjerknes.

Ces expériences ont pour caractère général qu'elles ne peuvent se faire que dans l'eau, tandis que les actions des diapasons se font sentir dans l'air.

Il faut distinguer deux espèces de corps vibrants, ceux qui changent périodiquement de volume et ceux qui changent périodiquement de place. L'auteur appelle les premiers des corps pulsants ou des *pulsateurs* et les seconds des corps oscillants ou des *oscillateurs*. La théorie suppose que les uns et les autres sont sphériques; mais il a été difficile de donner cette forme aux pulsateurs. En réalité, ce sont de petits tambours fermés par des membranes en caoutchouc, et communiquant par un tube latéral avec une soufflerie. On voit dans la *fig.* 1 deux pulsateurs

---

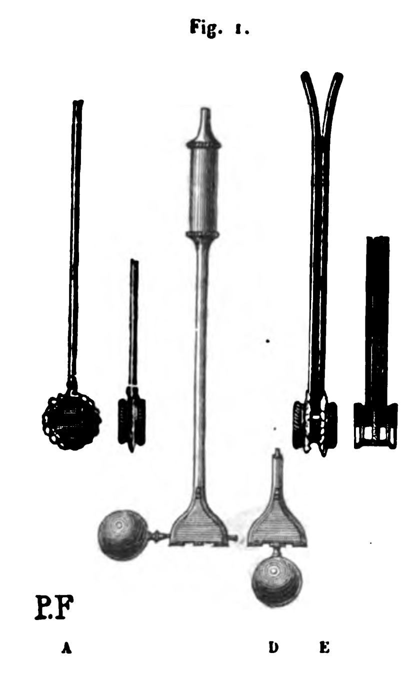
une Addition du même (*Göttinger Nachrichten*, 1877); 22 pages en allemand.

([1]) *Analogie entre les forces hydrodynamiques et celles de l'électricité statique et du magnétisme* (*Naturen*, 1880); 19 pages en norvégien.

([2]) *Analogie entre les forces hydrodynamiques et les phénomènes fondamentaux de l'électricité et du magnétisme* (*Transactions des naturalistes scandinaves*, 1880).

simples, vus de face A et de côté B; E est un pulsateur double, F est la coupe du précédent; C et D sont des oscillateurs.

Fig. 1.



La *fig.* 2 représente la soufflerie.

Une roue à manivelle fait tourner un axe horizontal portant deux excentriques qui donnent un mouvement de va-et-vient aux tiges de deux pistons. Ces pistons sont pleins et se meuvent dans deux cylindres fermés, mais portant à leurs extrémités deux petits tubes par lesquels l'air est périodiquement aspiré et refoulé. En reliant par des tubes de caoutchouc ces ajutages des cylindres avec les tiges creuses des pulsateurs, on produit dans ceux-ci des compressions et des dilatations de l'air qui se manifestent par le gonflement et la dépression des membranes. Si les tubes qui relient les deux pulsateurs à la soufflerie sont attachés

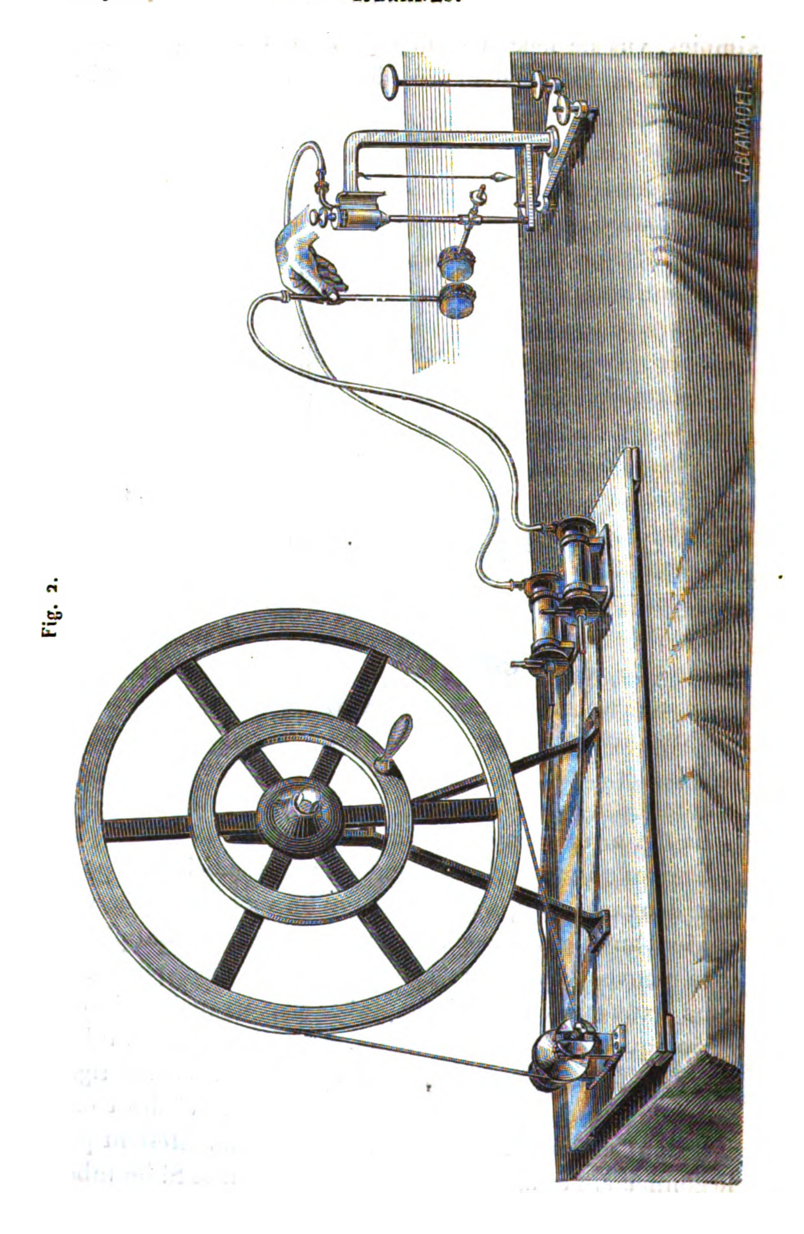


Fig. 2.

aux ajutages qui terminent les cylindres du même côté, les deux pulsateurs se gonfleront en même temps et se déprimeront en même temps; on dira alors que les pulsateurs sont de *même phase*. Mais si l'on fait communiquer les pulsateurs avec les extrémités opposées des deux cylindres, ce qui se fera simplement en changeant l'un des tubes de caoutchouc de place, alors l'un des pulsateurs recevra l'aspiration pendant que l'autre recevra la compression, l'un se gonflera, pendant que l'autre se contractera, et l'on aura deux pulsateurs de *phases contraires*.

Les oscillations sont obtenues par un mécanisme plus compliqué. On remarquera (*fig.* 1, C et D) que la tige des oscillateurs est un peu plus grosse que celle des pulsateurs. Elle est toujours creuse et se termine en haut par un cylindre dans lequel se meut un piston qui reçoit de la soufflerie un mouvement de va-et-vient; ce mouvement est transmis par une tige en acier jusqu'à un petit levier coudé qui se trouve dans la partie évasée que l'on remarque au bas de la tige de l'oscillateur. C'est un mécanisme identique à celui qu'on voit dans la *fig.* 3, où la tige verticale qui transmet le mouvement du piston est simplement raccourcie. Le mouvement de va-et-vient du levier se transmet à une tige horizontale qui porte la boule oscillatrice, tantôt à son extrémité (*fig.* 1, C), tantôt pardessous (*fig.* 1, D).

Ajoutons, pour compléter cette description, qu'on peut changer la rapidité du mouvement vibratoire de deux manières, soit en tournant la roue motrice plus ou moins vite, soit en déplaçant la corde sur la poulie de renvoi qui est double, ou formée de deux poulies de diamètres différents.

Quant à l'amplitude de ce mouvement, on peut la modifier en changeant la course des pistons, dont la tige est articulée sur une réglette qui glisse à volonté dans une rainure pratiquée dans les poulies motrices, ainsi que le montre la figure.

Quel que soit le corps vibrant, il est inutile de chercher les mouvements qu'il produit dans l'air : l'analyse mathématique n'a été appliquée à ces corps que dans le cas d'un fluide incompressible. C'est donc seulement lorsqu'ils sont plongés dans l'eau qu'il faut les étudier, et il y a à côté de la soufflerie une grande cuve à eau, à parois en verre, une sorte d'aquarium dans lequel les expériences sont toujours faites.

On peut les diviser en deux classes, suivant qu'on observe les actions des corps vibrants sur d'autres corps vibrants ou sur des corps neutres; c'est ce que M. Bjerknes appelle les phénomènes permanents et les phénomènes temporaires.

PREMIÈRE PARTIE.

ACTIONS RÉCIPROQUES DES CORPS VIBRANTS.

Pour observer ces actions, il faut nécessairement que l'un des corps vibrants soit mobile. Cette mobilité s'obtient de diverses manières suivant les cas.

PREMIER CAS. — ACTIONS RÉCIPROQUES DE DEUX PULSATEURS.

L'expérience est représentée complètement dans la *fig.* 2; on y voit, à côté de la soufflerie, le pulsateur mobile monté sur son support. Il est à l'extrémité d'un petit tube horizontal soudé à un second tube vertical mobile entre deux pointes. Ce tube est fermé par le bas et se termine là par une pointe : il est soudé par le haut à un cylindre ouvert qui porte la seconde pointe. Ce cylindre tourne dans une boîte cylindrique, qu'on peut ouvrir pour mettre l'appareil en place et l'y maintenir à l'aide de la vis qu'on voit au sommet du support; c'est la position dans laquelle la figure le représente. Cela fait, on ferme la boîte qui porte en haut un petit tube latéral, à laquelle on attache e caoutchouc de la soufflerie, qui est ainsi en communi-

cation avec le pulsateur. La rotation ne se fera bien que si la ligne des pointes est verticale, et, pour cela, il faut que le support soit muni de vis calantes. Mais, comme il est dans l'eau et repose sur le fond de l'aquarium, on ne peut toucher directement aux vis calantes. On a pour cela une clef à longue tige, que l'on voit en place sur la droite.

Expérience I. — Le pulsateur mobile étant bien en place, on en approche un pulsateur fixe que l'on tient à la main, et qui est relié à la soufflerie en phase concordante ou discordante. On voit alors que :

1° *Les pulsateurs de même phase s'attirent ;*

2° *Les pulsateurs de phases contraires se repoussent.*

On pourra tourner le pulsateur fixe sur lui-même, de manière à le présenter tantôt par sa face et tantôt par sa tranche : le résultat sera toujours le même ; seulement le calcul indique que l'action normale varie seule en raison inverse du carré de la distance ; les actions obliques suivent des lois plus compliquées.

Quant au phénomène général des attractions et des répulsions, il n'est pas besoin du calcul pour en prévoir le sens. Voici comment on peut l'expliquer d'une façon élémentaire.

Considérons d'abord deux pulsateurs de même phase. Celui qui est fixe se gonfle d'abord et produit tout autour de lui des ondes répulsives ; mais le pulsateur mobile se gonfle en même temps et émet tout autour de lui des ondes de sens contraire ; tant par cette raison que parce que, en augmentant de volume, il a offert plus de résistance au mouvement, le pulsateur mobile sera donc *moins repoussé* que s'il n'avait pas changé de volume. Dans la demi-vibration suivante, le pulsateur mobile se contracte et émet autour de lui des ondes attractives ; mais en même temps le pulsateur mobile se contracte aussi, et, son volume ayant diminué, il offre moins de résistance au mouvement ;

il est donc *plus attiré* que si son volume était resté invariable. Moins repoussé d'abord et plus attiré ensuite, l'effet résultant sera une attraction.

Si les pulsateurs sont de phases contraires, quand le premier se dilate, le second se contracte, les ondes poussent le mobile dans le même sens, et il est *plus repoussé* que s'il n'avait pas changé de volume. Le pulsateur fixe se contracte ensuite et produit des ondes attractives; mais, pendant le même temps, le second se dilate, et sa résistance augmente; il est donc *moins repoussé* que s'il n'avait pas changé de volume. Plus repoussé dans le premier temps et moins attiré dans le second, le pulsateur mobile sera en somme repoussé par le pulsateur fixe.

Si les pulsateurs, tout en étant *isochrones*, n'étaient ni en concordance ni en discordance, mais s'ils avaient une différence de phase qui fût, par exemple, d'un quart de vibration complète, le calcul démontre que les forces du second degré disparaissent, mais il en reste d'autres de même sens, qui ne peuvent plus se manifester que quand les corps pulsants sont très rapprochés.

Si les pulsateurs ne sont plus isochrones, le sens de la force ne se conservera plus, et il y aura un changement continuel entre les forces attractives et les forces répulsives.

Mais nous pouvons toujours conclure des expériences précédentes que deux pulsateurs isochrones, en concordance ou en discordance, agiront l'un sur l'autre comme deux corps électrisés ou comme deux pôles magnétiques : voilà pourquoi M. Bjerknes les appelle des *pôles hydrodynamiques*. Il est naturel de leur donner le même nom quand ils ont même phase; de là cette loi :

Les pôles hydrodynamiques de même nom s'attirent; ceux de noms contraires se repoussent.

C'est le contraire pour les pôles magnétiques; de là cette remarque générale :

Les pôles hydrodynamiques sont inversement analogues aux pôles magnétiques.

Expérience II. — L'analogie se conserve dans tous les cas où l'on peut la soumettre à l'expérience. En voici un : deux pôles magnétiques de même nom se repoussent; mais si l'un est plus fort que l'autre, la répulsion n'a lieu qu'à une distance assez grande, et, si la distance est petite, les deux pôles s'attirent. Nos pulsateurs avaient d'abord la même intensité ou la même amplitude : si l'on veut diminuer celle du pulsateur mobile, il suffira de diminuer le rayon de l'excentrique qui donne le mouvement au piston du cylindre correspondant de la soufflerie, opération que la machine permet de faire aisément. Si alors les pulsateurs sont de phases contraires, on les verra se repousser si la distance est grande, et s'attirer si la distance est petite.

DEUXIÈME CAS. — ACTIONS RÉCIPROQUES D'UN PULSATEUR ET D'UN OSCILLATEUR.

On se servira du pulsateur mobile monté sur son support, comme précédemment, et on en approchera un oscillateur que l'on tiendra à la main, soit C, soit D de la *fig.* 1. Les deux corps étant reliés à la soufflerie, leurs mouvements seront isochrones.

Expérience III. — Tournons l'oscillateur de manière que la ligne d'oscillation soit perpendiculaire à la membrane du pulsateur. Alors il pourra arriver que la boule de l'oscillateur et la membrane du pulsateur se rapprochent ou s'éloignent en même temps; dans ce cas, on observera une attraction. Mais, si l'on retourne l'oscillateur de manière à présenter au pulsateur l'autre face de la boule oscillante, on observera une répulsion. Ces mouvements s'expliquent de la même manière que précédemment.

Un oscillateur se comporte donc comme un aimant

dont les pôles contraires sont représentés par les deux faces opposées de la boule oscillante. Aussi M. Bjerknes l'appelle-t-il un *aimant hydrodynamique*. Il est naturel de donner le même nom aux pôles de même phase, et par conséquent on voit encore ici que :

Les aimants hydrodynamiques sont inversement analogues aux aimants magnétiques.

Expérience IV. — L'oscillateur étant un aimant dont les pôles sont aux extrémités de la ligne d'oscillation, quand on a placé cette ligne normalement à la face du pulsateur, on a fait agir un pôle sur un pôle. Mais si l'on tourne l'oscillateur de manière que son plan d'oscillation soit parallèle à la face du pulsateur, on fera agir un aimant sur un pôle, et on aura des phénomènes inversement analogues à ceux que présenteraient dans ces conditions de véritables aimants.

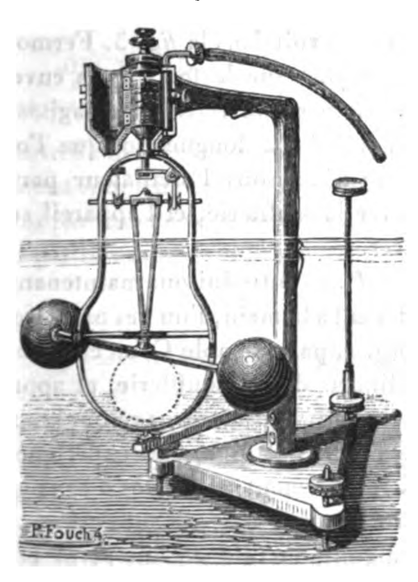
Nous avons vu précédemment qu'un pulsateur se comporte comme un pôle isolé. Pour faire un aimant hydrodynamique avec des pulsateurs, il faudrait en réunir deux par une de leurs faces et les metre en relation discordante avec la soufflerie, de manière à leur donner des phases contraires. Dans ce cas, l'une des membranes du double pulsateur se gonflerait pendant que l'autre se déprimerait, et elles formeraient ainsi deux pôles contraires aux extrémités du système. Ce pulsateur double est représenté dans la *fig.* 1 par les lettres E et F.

TROISIÈME CAS. — ACTIONS RÉCIPROQUES DE DEUX OSCILLATEURS.

La *fig.* 3 représente l'oscillateur mobile tout monté sur son support. L'oscillateur est porté par un cadre métallique ayant la forme d'une poire. Ce cadre peut tourner entre deux pointes : l'une est à la partie inférieure et l'autre est dans l'axe du cylindre fixé à la partie supérieure du cadre. Ce cylindre est creux et renferme un

piston que la soufflerie fait mouvoir de haut en bas. Le piston porte une petite tige qui reçoit le même mouvement et le transmet au bras horizontal d'un levier coudé; l'extrémité du bras vertical prend alors un mouvement de va-et-vient horizontal et le transmet à la tige de l'oscillateur. Cette tige se meut dans une fente de la traverse du


Fig. 3.



cadre et porte au-dessous une tige horizontale, qui peut se mettre dans une position quelconque autour de la verticale, et qui se termine par deux boules métalliques.

On peut disposer l'oscillateur de trois manières différentes :

1° Si l'on tourne la tige qui porte les boules de manière qu'elle soit perpendiculaire à la fente de la traverse, les boules oscillent de chaque côté d'un plan perpendiculaire au plan d'oscillation du système.

2° Si l'on tourne la tige à boules de manière qu'elle soit

à peu près dans le plan de la fente, les boules oscillent dans le plan d'oscillation du système;

3° Enfin on peut dévisser la tige à boules et revisser à la place une boule unique, qui est représentée par une ligne ponctuée dans la *fig.* 3.

L'appareil est représenté au moment où l'on vient de le placer entre ses deux pointes : il a fallu pour cela ouvrir la boîte du support dans laquelle tourne le cylindre à piston : c'est ce qu'on voit dans la *fig.* 3. Fermons cette boîte et plaçons le support sur le fond de la cuve à eau; nous lui donnerons la position verticale en agissant sur les vis calantes, à l'aide de la longue clef que l'on voit sur la figure à droite; réunissons l'oscillateur par un tube de caoutchouc avec la soufflerie, et l'appareil sera prêt pour les expériences.

Expérience V. — Introduisons maintenant dans la cuve à eau, en le tenant à la main, l'un des oscillateurs représentés dans la *fig.* 1, par exemple C, en communication avec le second cylindre de la soufflerie, et approchons-le de l'oscillateur mobile, nous verrons celui-ci tourner dans un sens ou dans l'autre, et toutes les expériences donneront des résultats inversement analogues à ceux qu'on obtiendrait en approchant un petit aimant :

1° D'une aiguille mobile sur un pivot et portant aux extrémités deux petits aimants perpendiculaires à l'aiguille, premier cas;

2° Ou d'une aiguille semblable dont les aimants extrêmes seraient dirigés suivant sa longueur, deuxième cas;

3° Ou d'une petite aiguille aimantée mobile sur un pivot, troisième cas.

Il est facile de disposer un appareil magnétique réalisant ces trois cas, et de montrer que les effets obtenus sont toujours inversement les mêmes que ceux qu'on observe dans l'eau avec l'oscillateur mobile dans les trois positions que nous avons indiquées.

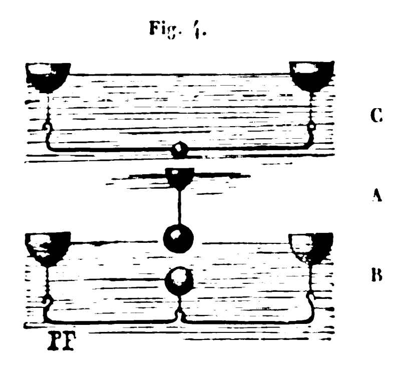
Le troisième cas peut donner lieu à deux expériences différentes. Si l'on présente un petit aimant horizontal normalement à une aiguille aimantée, on la fera tourner à droite ou à gauche, suivant que l'aimant fixe sera placé au-dessus ou au-dessous de l'aiguille. La même chose a lieu si l'on présente l'oscillateur C (*fig.* 1) au-dessus ou au-dessous de la boule oscillante représentée par une ligne ponctuée dans la *fig.* 3.

DEUXIÈME PARTIE.

ACTIONS DES CORPS VIBRANTS SUR LES CORPS NEUTRES.

Les corps neutres sont ici les corps plongés dans un liquide : s'ils étaient simplement flottants, les phénomènes seraient troublés par les courants superficiels. On obtient leur immersion par des moyens très simples.

Fig. 4.



Si le corps est plus lourd que l'eau, on le suspend par un fil flexible à un bouchon flotteur (*fig.* 4, A) ou bien on le fixe sur une tige en laiton suspendue par des fils flexibles à deux flotteurs (*fig.* 4, C). Si le corps est plus léger que l'eau, on le suspend par un fil flexible au milieu d'une tige en laiton, suspendue elle-même par des fils à deux flotteurs (*fig.* 4, B).

Expérience VI. — Action des corps vibrants sur les

corps lourds. — On approche le corps vibrant, pulsateur ou oscillateur, du corps lourd (*fig.* 4, A), et, de quelque manière qu'on le présente, on voit que le corps plus lourd que l'eau est attiré.

Expérience VII. — *Action des corps vibrants sur les corps légers.* — On répète la même expérience avec la balle de sureau immergée (*fig.* 4, B), et on constate que la boule de sureau est toujours repoussée.

De ces deux expériences résulte la loi générale déjà connue par les expériences sur le diapason et par l'analyse de sir William Thomson : *Les corps vibrants attirent les corps plus denses que le milieu dans lequel ils sont plongés et repoussent les corps plus légers.*

Ces mouvements s'expliquent aisément. Considérons un corps pulsant, qui alternativement se gonfle et se contracte. Il émet autour de lui des ondes alternativement répulsives et attractives. Une sphère d'eau placée dans son voisinage recevrait de ces ondes des mouvements d'amplitudes égales et oscillerait autour de sa position d'équilibre, sans que cette position d'équilibre fût déplacée. Mais il n'en sera plus de même si la sphère d'eau est remplacée par un corps plus lourd ou plus léger que l'eau.

Dans le premier cas, lorsque le pulsateur se gonfle, la sphère lourde sera moins repoussée que la sphère d'eau, elle ira moins loin, et, quand le pulsateur se contracte, cette sphère étant moins loin sera plus attirée. Donc, moins repoussée et plus attirée, elle subira en somme une attraction.

Si la sphère est plus légère que l'eau, elle est plus repoussée que l'eau, quand le pulsateur se gonfle; lorsque ensuite il se contracte, elle est moins attirée, parce qu'elle se trouve trop loin. Plus repoussée dans la première période et moins attirée dans la seconde, elle sera en somme repoussée.

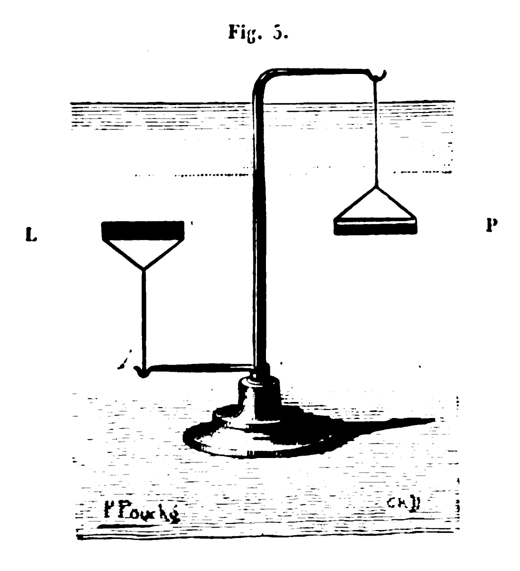
Mais, dans tous les cas, le mouvement résultant n'est que la conséquence d'une série de mouvements vibratoires dont

les demi-amplitudes sont inégales. Ce mouvement rythmique des boules s'aperçoit très bien, surtout lorsqu'elles sont rapprochées du pulsateur.

Expérience VIII. — De même que les corps vibrants attirent certains corps et en repoussent d'autres, de même les aimants attirent certains corps, comme le fer, et en repoussent d'autres, comme le bismuth. Si ces corps ont la forme de barreau et qu'on leur présente un aimant, les premiers se mettent dans la direction de l'aimant ou dans une *direction axiale,* et les seconds se mettent perpendiculairement à l'aimant ou dans une *direction équatoriale.* D'après cette observation, on a appelé les premiers *paramagnétiques* et les seconds *diamagnétiques.*

Les aimants hydrodynamiques présentent des phéno-

Fig. 5.



mènes analogues. Mettons dans la cuve à eau le double support de la *fig.* 5. Un corps lourd P y est suspendu par le haut : c'est un cylindre de mastic noir ; un corps léger L y est suspendu par le bas : c'est un cylindre de moelle de su-

reau. Approchons successivement un pulsateur de ces deux cylindres; le lourd, P, se mettra dans une direction perpendiculaire à la membrane du pulsateur; le léger, L, se mettra parallèlement à cette memrane. Les oscillateurs donneraient des résultats semblables.

Donc, *par rapport aux aimants hydrodynamiques, les corps lourds sont paramagnétiques et les corps légers sont diamagnétiques.*

Ces analogies se conservent dans toutes les expériences, et particulièrement dans les suivantes.

Expérience IX. — Faisons flotter sur l'eau un petit disque en liège portant à son centre un morceau de fer, une tête de clou par exemple, et approchons-le d'un support portant deux aimants cylindriques verticaux séparés justement à la surface de l'eau. Les pôles en regard des deux aimants peuvent être égaux ou contraires.

1° Si les pôles sont contraires, nord et sud, le disque de liège se précipitera entre les deux aimants, jusqu'à ce que le fer qu'il porte soit au centre ou sur l'axe des aimants.

2° Si l'on retourne l'aimant supérieur de manière que les pôles en regard soient maintenant de même nom, nord et nord par exemple, le fer flottant quitte l'axe et se place entre l'axe et les bords, en restant toujours dans le champ magnétique.

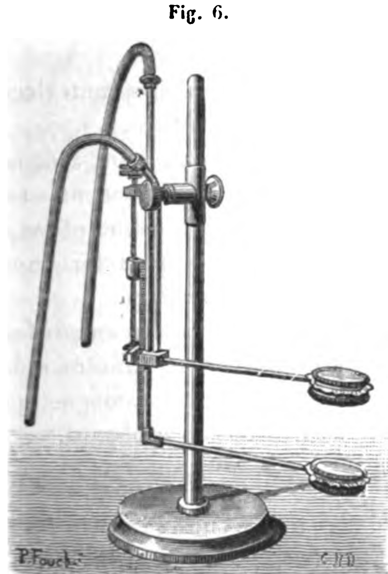
Si l'on pouvait répéter ces deux expériences en remplaçant le fer par du bismuth, on aurait des résultats inverses. Les corps lourds et les corps légers vont nous présenter les mêmes phénomènes sous l'action des corps vibrants.

Expérience X. — Remplaçons les deux aimants par les deux pulsateurs horizontaux de la *fig.* 6 et approchons-en le flotteur C (*fig.* 4). Les pulsateurs devront être descendus dans l'eau jusqu'à ce qu'ils soient à une égale distance du plan qui contient le petit corps lourd. En poussant le flotteur vers les pulsateurs, voici ce qu'on observera :

1° Si les pulsateurs sont de phases contraires, comme des pôles nord et sud, la boule du flotteur sera attirée et viendra se placer sur leur axe commun.

2° Si alors on change la phase de l'un des pulsateurs, de façon qu'ils deviennent de même phase, la boule du flotteur ne restera pas sur l'axe, mais elle sera repoussée du centre

Fig. 6.



jusqu'à une distance de l'axe qui est à peu près les $\frac{7}{10}$ de la distance verticale des deux pulsateurs. Cette position est une position d'équilibre stable, car, si le flotteur est placé plus près ou plus loin, la boule est toujours ramenée en ce point.

Expérience XI. — Prenons maintenant comme flotteur un corps plus léger que l'eau, tel que la balle de sureau (*fig.* 4, B) [1]. Il convient alors de retourner les deux pulsa-

[1] Dans cette figure, le fil qui retient la boule est trop court.

teurs pour les rendre verticaux, et de les enfoncer jusqu'à ce que leur centre soit de niveau avec la balle de sureau; si alors on approche celle-ci des pulsateurs, voici ce qu'on observe :

1° Si les deux pulsateurs sont de même phase, comme des pôles de même nom, la balle de sureau est attirée, mais ne va pas jusqu'au centre, et s'arrête à une distance de l'axe qui est environ les $\frac{7}{10}$ de la distance des deux pulsateurs; si l'on cherche à la rapprocher ou à l'éloigner du centre, elle revient toujours à ce point.

2° Si les pulsateurs sont de phases contraires, la boule de sureau est toujours repoussée.

Les mouvements de la boule sont accompagnés d'un tremblement très sensible, parallèlement aux membranes des pulsateurs quand ils sont de même phase, perpendiculairement à ces membranes et plus fortement quand les pulsateurs sont de phases contraires.

Dans ces expériences, nous voyons encore les corps lourds et les corps légers se comporter d'une manière différente, les premiers comme des corps paramagnétiques et les seconds comme des corps diamagnétiques.

TROISIÈME PARTIE.

FANTOMES HYDRODYNAMIQUES.

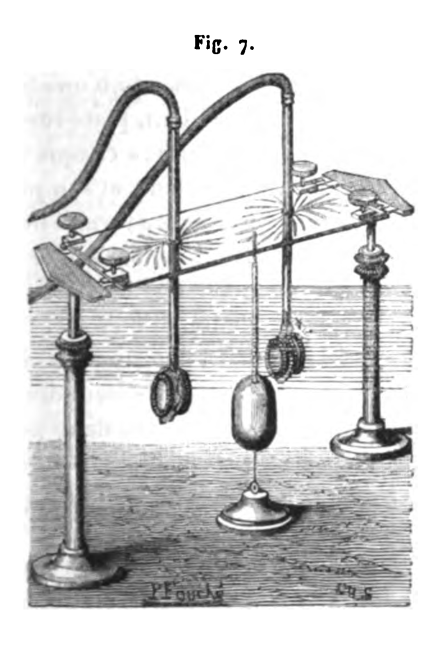
Si l'on place au-dessous d'une feuille de verre recouverte de papier les pôles d'un aimant vertical, et qu'on saupoudre de la limaille de fer sur le papier, on voit cette limaille se disposer suivant les lignes de forces, qui sont ici radiales, et l'on a ce qu'on appelle le *fantôme magnétique* d'un pôle isolé.

Un second pôle étant placé un peu plus loin, on aurait d'autres figures magnétiques représentant toujours les lignes de forces de deux pôles, soit de même nom, soit de noms contraires.

On pourrait placer sous la feuille de verre un troisième pôle, puis un quatrième, et l'on aurait d'autres figures.

Les pôles hydrodynamiques étant analogues aux pôles magnétiques, M. Bjerknes a cherché à représenter leurs lignes de forces par des figures analogues, et il a employé pour cela la disposition représentée dans la *fig.* 7.

Fig. 7.



Expérience XII. — On place dans la cuve à eau une sorte d'œuf creux formé par une lame en laiton, porté sur une mince tige d'acier qui vibre facilement, et portant à son tour une tige verticale, terminée hors de l'eau par un petit pinceau. On en approche un pulsateur, dont les mouvements périodiques se communiquent à l'œuf et le font osciller au bout de la tige qui le supporte. Ces oscillations seront d'autant plus intenses qu'elles seront plus d'accord avec celles du pulsateur; il faudra donc, par tâtonnement, en variant la vitesse de la soufflerie, amener le pulsateur à faire des pulsations de même période que les oscillations de la tige. Dans ce cas, les oscillations de l'œuf et par con-

séquent celles du pinceau qui le termine seront au maximum. Si ce pinceau a été trempé dans de la couleur, on voit qu'il est tout disposé pour marquer sa trace sur la lame de verre horizontale, qui est portée sur des supports à une hauteur convenable. Des trous pratiqués dans la lame de verre laissent passer les tiges des pulsateurs.

Supposons d'abord qu'il n'y en ait qu'un. Ses lignes de force seront radiales; l'œuf oscillant, placé successivement tout autour du pulsateur ([1]), oscillera chaque fois dans un plan passant par la tige du pulsateur, et son pinceau marquera sur la lame de verre une figure formée de rayons qui partent du trou central. On obtiendrait une figure semblable en plaçant un aimant vertical au-dessous de la lame de verre et la saupoudrant de limaille de fer.

On voit deux pulsateurs dans la *fig.* 7. Le pinceau trace alors sur la lame de verre les lignes de force des deux pôles; elles sont différentes suivant que ces deux pôles sont de même sens ou de sens contraires. Mais ce sont toujours des figures semblables aux fantômes magnétiques produits par les pôles des aimants.

M. Bjerknes fils a eu la patience de faire une grande variété de ces figures avec un, deux et trois pôles, et en produisant chaque fois le fantôme magnétique correspondant. Il a ensuite reporté les deux fantômes sur le papier; il suffit alors de les mettre l'un à côté de l'autre pour voir que la similitude est complète.

Ainsi se trouve démontrée d'une manière synthétique cette loi générale, établie par toutes les expériences : *Les actions des corps vibrants sont analogues aux actions magnétiques.*

([1]) On le déplace au moyen d'un long manche fixé sur son support, qui n'est pas représenté dans la figure.

§ IV. — Analogies nouvelles avec les phénomènes électrodynamiques.

Ici se terminent les expériences qu'on a pu voir à l'Exposition d'électricité; mais M. Bjerknes ne s'est pas contenté des analogies précédentes, il a cherché s'il ne trouverait pas aussi dans l'Hydrodynamique des phénomènes analogues à ceux des courants électriques. Quoique ses études sur ce sujet ne soient pas terminées, il est arrivé tout récemment cependant à quelques conséquences qu'il désire signaler. Je ne puis en rendre compte que d'après ses notes, qui malheureusement sont ici fort incomplètes.

Tout d'abord l'Analyse mathématique lui a indiqué que des cylindres indéfinis plongés dans un fluide et animés de rotations alternatives autour de leur axe (vibrations tournantes de l'Acoustique) pourraient représenter les courants électriques. Cela veut dire qu'ils produiraient sur des cylindres semblables et sur des pôles hydrodynamiques des actions inversement analogues à celles qu'exercent les courants électriques sur d'autres courants ou sur des pôles magnétiques. Seulement on n'arrive pas de cette façon à la formule d'Ampère, mais à celle de Grassmann et de Clausius.

Quoique la théorie indique que de pareils cylindres peuvent mettre en mouvement les molécules du fluide, même quand il est d'une fluidité parfaite, il est impossible de réaliser ces mouvements, à moins que le cylindre ne soit pas circulaire, ou qu'il ait des solutions de continuité dans sa surface, ou bien encore à moins que le fluide ne soit visqueux. L'auteur s'est arrêté à ce dernier cas et a fait ses expériences dans du sirop.

Son but était de rechercher les lignes de force en traçant les fantômes hydrodynamiques à l'aide de l'appa-

reil qui lui avait déjà servi, celui qui est représenté dans la *fig.* 7. Mais il s'est trouvé que l'œuf, qui oscillait bien dans l'eau, n'oscillait plus dans le sirop : il a fallu le séparer de la tige qui le portait et le laisser flotter librement dans le liquide. Lorsqu'on le soumettait à l'action des pulsateurs, les figures qu'il traçait avec son pinceau sur la lame de verre ne ressemblaient plus aux fantômes magnétiques, excepté toutefois dans deux cas, quand cette figure était formée par des lignes radiales ou des lignes circulaires. Il a donc fallu se borner à ces deux cas-là. Avec ces restrictions, et en employant des vibrations tournantes d'amplitude très grande et de vitesse très petite, on peut encore obtenir une assez grande variété de fantômes hydrodynamiques.

M. Bjerknes fils a encore trouvé ici un nouveau champ pour sa patience et son habileté. Il nous a montré les fantômes suivants :

1° Les lignes de force d'un courant hydrodynamique dans un plan perpendiculaire à sa direction : ce sont des cercles concentriques au courant, analogues au fantôme magnétique obtenu avec un courant électrique dans les mêmes conditions ;

2° Les fantômes ou les lignes de force d'un courant hydrodynamique dans un plan parallèle à sa direction : ce sont des lignes droites perpendiculaires au courant, analogues à celle que produirait un courant électrique, si on le couchait sur une feuille de papier saupoudrée de limaille de fer ;

3° Le fantôme de deux courants hydrodynamiques parallèles et de sens contraires dans un plan perpendiculaire à leur direction et le fantôme magnétique semblable, pour deux courants électriques dans le même cas.

4° Si les deux courants sont de même sens, ces fantômes sont formés par des lemniscates.

Dans tous les cas, les figures ont une conformité très

visible avec les courbes qu'on obtient à l'aide de la limaille de fer sous l'action de vrais pôles et de vrais courants.

Après cette étude si complète et si intéressante, qui aboutit à constater l'analogie parfaite des corps vibrants avec les corps électrisés ou aimantés, peut-on conclure, avec M. Bjerknes, de l'analogie des effets à l'identité des causes et dire que l'électricité et le magnétisme sont dus à des mouvements vibratoires? Cela reviendrait à faire le raisonnement suivant : les corps vibrants s'attirent et se repoussent comme les corps électrisés et les aimants ; donc les corps électrisés et les aimants sont des corps vibrants. Il est évident qu'une pareille conclusion n'a rien de légitime. Il faudrait autre chose pour assigner logiquement une origine vibratoire aux phénomènes d'électricité et du magnétisme : il faudrait notamment y démontrer l'interférence, ce qu'on n'a pas encore fait.

NOTE ADDITIONNELLE.

NOUVELLES EXPÉRIENCES SUR LE DIAPASON.

Les expériences de M. Bjerknes, qui réussissent très bien dans l'eau, pourraient-elles se faire dans l'air? L'auteur affirme que non, et il faut le croire sur parole. D'autre part, les premières expériences avec les diapasons ont été faites dans l'air : réussiraient-elles également dans l'eau? C'était probable, mais j'ai voulu m'en assurer.

J'ai pris un diapason entretenu électriquement et repoussant l'électro-aimant interrupteur vers la base, pour laisser libre les branches vibrantes; j'ai plongé ces branches dans l'eau, après avoir renversé le diapason. En approchant alors les flotteurs de la *fig.* 4, j'ai vu que la boule de mastic était attirée et que la boule de sureau était repoussée, comme dans les expériences de M. Bjerknes; seulement l'attraction et la répulsion sont ici très faibles et ne se font sentir qu'à une petite distance.

Les effets sont beaucoup plus intenses dans l'air. Pour bien observer l'attraction, il faut fixer verticalement le disque de papier ou de clinquant à l'extrémité d'une aiguille horizontale mobile sur un pivot ou suspendue à un fil métallique comme l'aiguille de la balance de Coulomb. L'attraction est alors sensible à plusieurs centimètres et, quand la distance est grande, elle paraît se changer en répulsion. Ce phénomène, que je ne m'explique pas, devra être l'objet de recherches ultérieures.

Pour compléter ces notes sur les attractions acoustiques, je crois devoir signaler, en terminant, les expériences récentes de M. Dvorak ([1]). Il a employé des diapasons électriques montés sur des caisses résonantes, devant lesquelles il présentait les corps mobiles, par exemple des feuilles de carton d'épaisseur moyenne ($0^{mm},8$). Lorsque ces cartons étaient percés de trous coniques à rebord, on observait une attraction ou une répulsion suivant la face présentée et suivant la distance. Quand la grande base des trous regarde l'ouverture de la caisse, il y a attraction faible; quand c'est le rebord, ou la petite base, il y a une répulsion forte si l'on est près; cette répulsion diminue quand on s'éloigne et change de signe à une certaine distance.

Cette expérience a donné à M. Dvorak l'idée de faire un *radiomètre du son*. Il a fixé quatre planchettes minces à un tube tournant autour d'un axe vertical; sur ces quatre planchettes, de 33^{m} de large, il a fixé un peu obliquement quatre cartons carrés de 36^{m} de côté, percés chacun de vingt-cinq trous coniques de 2^{m} en rebord. Ce moulinet tourne avec une grande rapidité devant la caisse du diapason en vibrations : on peut le mettre en mouvement, même avec un diapason ordinaire.

([1]) Académie des Sciences de Vienne, séance du 6 octobre 1881.

SUR LES SPECTRES DES COMÈTES CRULS ET SCHAEBERLE;

PAR M. TACCHINI.

J'ai l'honneur de communiquer à l'Académie quelques observations que j'ai faites sur les spectres des comètes *b* et *c* 1881.

C'est seulement pendant la nuit du 28 juin que j'ai pu observer le spectre de la comète. Au passage de son noyau devant la fente du spectroscope, on obtint deux spectres :

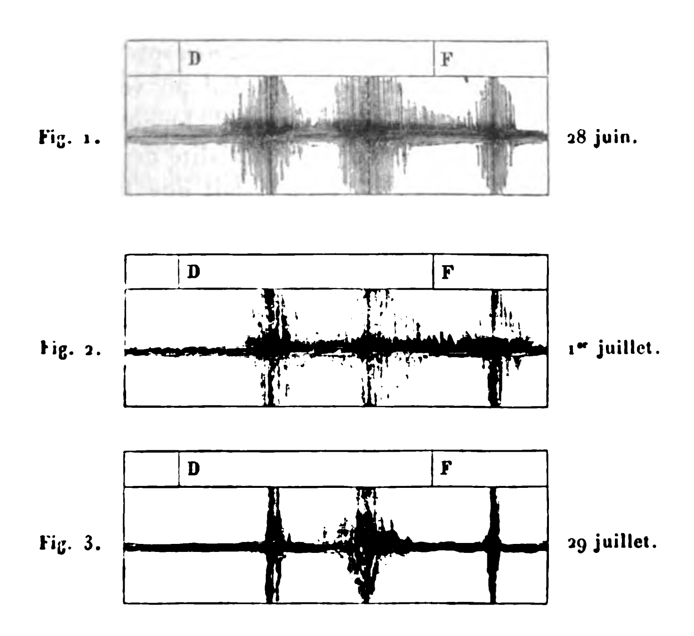


Fig. 1. 28 juin.

Fig. 2. 1er juillet.

Fig. 3. 29 juillet.

l'un continu, l'autre composé de trois bandes, comme l'indique la *fig.* 1. En comparant les positions de ces bandes avec celles des raies 7 et 8 du spectre solaire, j'ai trouvé

qu'elles correspondaient, dans l'échelle, aux nombres

$$552,1, \quad 514,1, \quad 463,1,$$

c'est-à-dire au spectre des hydrocarbures donné par M. Hesselber. Un résultat semblable a été obtenu par M. Ricco, astronome à Palerme.

A l'intersection de ces bandes avec le spectre continu du noyau, on observe encore un renforcement de lumière.

Pendant la nuit du 30 juin, le spectre continu avait une vivacité encore plus grande, probablement à cause des gerbes très lumineuses qui, du noyau, se dirigeaient vers le Soleil, avec une teinte légèrement rosée; les raies du carbone étaient également bien plus marquées.

A cette occasion, j'ai continué l'examen spectroscopique le long de la queue de la comète. J'ai pu voir les trois bandes du carbone, jusqu'au tiers de la longueur à partir du noyau, ce qui démontre la matérialité des queues des comètes. Un peu au delà, il ne restait que la bande du milieu, qui disparaissait elle-même au delà de la moitié de la queue.

Dans la nuit du 6 juillet, le spectre de la comète était déjà un peu affaibli, comme l'indique la *fig.* 2. Dans le spectre continu, la partie rouge était au contraire plus marquée, à la place de la ligne C; il me semble en résulter que le spectre continu du noyau ne peut pas être produit uniquement par la réflexion de la lumière solaire. Les noyaux et les jets étaient toujours faiblement rougeâtres.

Le 14 juillet, le noyau commençait à être entouré par une nébulosité plus grande et plus dense; le spectre continu était plus faible, mais la partie rouge était encore assez visible et les raies du carbone conservaient encore un éclat suffisant.

Le 15 juillet, l'affaiblissement de la queue est bien

manifeste; la tête de la comète se condensait et donnait toujours le même spectre, quoique plus faible.

Dans la matinée du 23, j'ai observé le spectre de l'autre comète, Schaeberle. La comète était ronde, avec une queue très courte. Le spectre obtenu en plaçant le noyau de la comète sur la fente du spectroscope est représenté par la *fig.* 3, c'est-à-dire par les bandes connues du carbone et par un faible spectre continu, comme dans la comète Cruls. J'ajouterai seulement que, aux intersections des deux spectres, la lumière était bien plus vive pour la comète Schaeberle. Les bandes du carbone étaient visibles dans la nébulosité et dans la queue.

Ce matin, 29 juillet, la comète Schaeberle était déjà visible à l'œil nu; son spectre gagne progressivement en éclat.

LONGUEURS D'ONDES DES BANDES SPECTRALES DONNÉES PAR LES COMPOSÉS DU CARBONE;

PAR M. THOLLON.

	Arc électrique. Lampe de M. Jamin.	Gaz d'éclairage ou cyanogène. Bobine avec condensateur. (Salet.)	Flamme bleue du gaz d'éclairage. Lecoq de Boisbaudran.	Comète *b* 1881.
α	562.2	563,0	562,9	562
α	558,1	558,5	558,1	»
α	553,6	554,0	554,2	»
α	549,1	550,0 547,0	550,0	»
β	516,5	516,3	516,1	516
β	512,7	513,0	512,7	»
β	509,7	510,0 506,0	509,0	»

	Arc électrique. Lampe de M. Jamin.	Gaz d'éclairage ou cyanogène. Bobine avec condensateur. (Salet.)	Flamme bleue du gaz d'éclairage. Lecoq de Boisbaudran.	Comète *b* 1881.
γ	473,9	474,0	473,8	»
	471,7	472,0	»	»
	470,4	470,0	»	470 (¹)
	468,7	468,7 / 467,0	467,5	»
δ	461,1	»	»	»
	459,0	»	»	»
	456,1	»	»	»
	453,9	»	»	»
	452,0	»	»	»
	450,8	»	»	»
	450,0	»	»	»
ε	427,0		436,8	»
			430,9	»
	421,0 / 419,3 / 417,7 / 416,4 / 415,5 / 415,0	Visible seulement dans l'arc électrique.		

Mesures faites sur l'arc électrique par M. Bigourdan, astronome à l'Observatoire de Paris.

(¹) Milieu de la bande.

TRANSPORT ET DISTRIBUTION DE L'ÉNERGIE PAR L'ÉLECTRICITÉ;

PAR M. MARCEL DEPREZ.

Extrait du Journal *la Lumière électrique*.

L'enseignement de la Physique, au point de vue de l'électricité, est resté tout à fait insuffisant, non seulement dans les lycées, mais encore dans les écoles d'ingénieurs. On continue à considérer l'électricité au point de vue télégraphique, c'est-à-dire comme destinée seulement à faire œuvre de précision et à produire uniquement des effets excessivement faibles comme travail mécanique.

Ceux qui ont pénétré plus loin dans l'étude de cet agent n'ignorent pas que son rôle est infiniment plus étendu; l'Exposition internationale d'électricité l'a prouvé du reste à ceux même qui sont étrangers à la Science. Il est résulté en particulier de ce remarquable ensemble d'appareils divers que l'électricité, contrairement au préjugé qui a longtemps régné et qui domine encore l'enseignement, est éminemment propre à la production et à la transmission lointaine de travaux mécaniques aussi considérables qu'on le voudra, application nouvelle dont l'étendue et les conséquences sont d'une importance qu'on ne saurait limiter.

Malgré des études intéressantes, cet emploi nouveau de l'électricité reste encore pour beaucoup de personnes, même de celles qui emploient ce nouveau mode de transmission, embarrassé de doutes et d'appréciations contradictoires; il importe d'éclaircir complètement cette question: c'est ce que nous allons faire ici. L'auteur exposera brièvement, mais néanmoins d'une façon complète, les lois

fondamentales du transport de l'énergie par l'électricité. Il n'hésitera point à remonter jusqu'aux premiers principes, et prendra un soin scrupuleux de tout définir et de tout démontrer, afin de constituer un exposé d'ensemble absolument solide; il ne fera usage dans sa démonstration que de principes physiques simples et de formules de la plus élémentaire Algèbre, procédé dont l'avantage est de porter dans les explications une évidence géométrique qui laisse l'esprit complètement satisfait.

Il convient de rappeler d'abord ce qu'on entend par le mot *énergie*. Ce terme comprend le travail sous toutes ses formes. On sait que tous les phénomènes physiques, de quelque nature qu'ils soient, peuvent être évalués en unités de travail, par exemple en kilogrammètres; on peut exprimer ainsi les actions chimiques, les changements caloriques, etc. Un principe important ressort de ces mesures; c'est le suivant : si l'on a une certaine quantité d'énergie sous forme mesurable, telle qu'un travail employé à faire mouvoir un générateur d'électricité, on peut l'employer, soit intégralement à produire une énergie d'une forme déterminée, par exemple de la chaleur, soit à produire à la fois diverses formes d'énergie, de la chaleur, des actions chimiques, des mouvements; dans tous les cas, la somme des énergies produites est égale au travail dépensé [1].

---

[1] C'est ce qu'on peut écrire d'une façon générale sous la forme suivante :

$$T = A + C + T_m + \frac{(\Sigma m v^2 - \Sigma m v_0)^2}{2}$$

équation dans laquelle T représente la valeur du travail dépensé pour faire mouvoir le générateur, A les actions chimiques, C les actions caloriques, T_m le travail rendu par un moteur, $\frac{(\Sigma m v^2 - \Sigma m v_0)^2}{2}$ les modifications de force vive des organes de ces moteurs.

On remarquera que l'électricité ne figure pas dans cette équation; il n'y a en effet aucun moyen de l'introduire; le travail électrique n'a pas d'ex-

C'est le principe connu sous le nom de *conservation de l'énergie* qui est d'ailleurs, pour le dire en passant, une conséquence directe des lois de la Mécanique rationnelle.

DÉFINITIONS ET PRINCIPES.

I. — Définition et mesure de l'intensité d'un courant.

Comme nous ferons usage de l'électricité sous forme de courant, il faut d'abord définir exactement les termes que nous emploierons et distinguer les éléments que nous avons à faire entrer dans la démonstration.

Il ne paraît pas utile de définir le courant électrique en lui-même : le phénomène ainsi désigné est connu de tous; mais il présente des qualités distinctes qui demandent à être étudiées à part.

Nous examinerons d'abord ce qu'on nomme l'*intensité*.

Parmi les actions qui se produisent sur le passage d'un courant, nous considérerons spécialement l'action chimique. Le plus simple examen montre qu'elle est fonction de l'intensité du courant; nous la voyons se produire plus ou moins énergiquement, selon les variations de cette intensité. Sans chercher à préciser encore la relation qui

---

pression et n'existe pas sous une forme propre : il se manifeste toujours sous forme de travail calorique, chimique ou autre et non d'une façon spéciale, à l'exception du cas où l'on condenserait de l'électricité; dans ce cas seulement il y a travail électrique; on serait donc forcément amené à conclure que l'électricité n'est pas une des formes de l'énergie, qu'elle n'en est que le véhicule : considération très frappante et qui cessera de paraître étrange si l'on remarque que, dans les travaux produits électriquement, il n'y a pas de perte d'électricité. Comme nous le verrons plus loin, celle-ci se retrouve intacte après avoir donné des sommes diverses d'énergies, résultat qui serait absurde si l'électricité était elle-même de l'énergie; le seul élément qui se modifie dans ces cas est, non pas la quantité d'électricité, mais seulement son potentiel; c'est lui qui représente l'énergie et non l'électricité elle-même. Celle-ci n'est pas plus une forme de l'énergie qu'une colonne d'eau comprimée ou qu'une courroie de transmission. Nous aurons à revenir d'ailleurs sur ce sujet, lorsque nous aurons exposé la théorie des moteurs électriques.

les lie, nous reconnaissons comme évident qu'à des actions chimiques égales, répondent des intensités égales et réciproquement. Ce phénomène est le premier qui ait servi de mode de mesure à l'électricité, et il devait en être ainsi; l'action chimique, ayant été le premier générateur de l'électricité dynamique, ne pouvait manquer d'être mise en usage comme son étalon.

Lois de Faraday.

(*a*) Les lois qui régissent les actions électrochimiques ont été découvertes par Faraday. La première de ces lois est contenue dans l'énoncé suivant : *Si l'on constitue un circuit parcouru par un courant électrique, quelles que soient la nature et la disposition des conducteurs successifs qui entrent dans ce circuit, le travail chimique et par suite l'intensité, c'est-à-dire la quantité d'action chimique et d'électricité par unité de temps, sont les mêmes en tous les points.*

(*b*) Cette loi se vérifie de la façon suivante : sur un circuit où fonctionne une pile électrique, on placera à la suite les uns des autres un certain nombre de voltamètres qu'on aura soin de faire inégaux tant par les dimensions que par la conductibilité, ce qu'on obtiendra en acidulant plus ou moins l'eau qu'ils renferment; malgré ces différences, la quantité de gaz dégagée dans chacun d'eux dans l'unité de temps sera la même.

(*c*) Le travail chimique est le même non seulement dans les appareils placés sur le circuit, mais encore dans la pile elle-même. Pour le démontrer, on construit une pile en plaçant dans de l'eau acidulée deux lames, l'une de zinc, l'autre de platine, cette dernière étant recouverte d'une cloche pleine d'eau. En se servant de cette pile comme générateur, on verra l'hydrogène se dégager sur la lame de platine en quantité précisément égale à celle qui

se dégage dans les cloches des voltamètres placés sur le circuit; la pile fonctionne donc comme tout autre appareil soumis à l'action du courant; l'action chimique et l'intensité sur les points du circuit où elle est placée sont les mêmes que dans les autres.

(*d*) En poussant plus loin l'expérience, on peut employer comme générateur un instrument très curieux, la pile à gaz de Grove. Celle-ci est un véritable voltamètre dont les cloches sont respectivement remplies d'hydrogène et d'oxygène. On sait que, si l'on réunit des fils de platine qui plongent dans ces cloches, on obtient un courant. En formant un circuit avec un certain nombre d'éléments de cette pile et un nombre moindre de voltamètres, on verra que la quantité de gaz absorbée dans chaque élément de la pile est égale à celle qui se dégage dans chacun des voltamètres. Si alors on retranchait un certain nombre d'éléments de la pile, de façon à donner la supériorité aux voltamètres, ceux-ci deviendraient à leur tour générateurs de courant, et l'action recommencerait en sens inverse. Les travaux chimiques opérés sur un même circuit sont donc toujours égaux, non seulement quelle que soit leur situation, mais quel que soit leur sens, c'est-à-dire qu'ils soient positifs et employés à créer le courant, ou négatifs et produits par son action.

Tous les raisonnements précédents supposent seulement qu'à des intensités égales du courant correspondent des actions chimiques égales, sans que nous ayons essayé de préciser davantage la relation qui existe entre l'intensité et l'action chimique. Il sera maintenant à propos de le faire.

(*e*) L'action chimique est proportionnelle à l'intensité du courant.

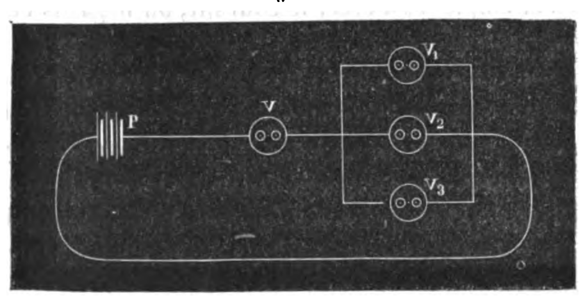
Pour le démontrer, plaçons en un point du courant un voltamètre V (*fig.* 1); en un autre point, divisons le courant en trois branches sur lesquelles nous placerons trois voltamètres bien identiques, V_1, V_2 et V_3; le courant en

ce dernier point, rencontrant trois routes égales, se divisera en trois dérivations, dont les intensités seront forcément égales et qui représenteront chacune un tiers de l'intensité totale; on trouvera dans chacun des voltamètres qui reçoivent ces courants dérivés une quantité de gaz égale au tiers de celle que renfermera le voltamètre où passe le courant entier, ce qui démontre la loi.

Nous avons jusqu'ici supposé que dans toute l'étendue du circuit il ne se passait qu'une même réaction chimique, celle de l'oxygène sur l'hydrogène, qui dans nos expériences est active dans un sens et passive dans l'autre. La loi est vraie dans le cas où le courant produit en même temps plusieurs réactions différentes; les poids des composés chimiques qui se forment dans la pile et les poids de ceux qui sont décomposés par le courant ne sont plus alors égaux, mais proportionnels aux équivalents chimiques des corps en jeu; comme on emploie généralement des piles où le corps dissous est du zinc, on pourra formuler cette loi, qu'on nomme *loi des équivalents électrochimiques*, en ces termes :

Dans un circuit sur lequel un courant produit des

Fig. 1.



actions chimiques quelconques, il y a autant d'équivalents de zinc dissous dans chacun des éléments de la pile qu'il y a d'équivalents décomposés dans chacun des ap-

pareils d'électrolyse, les éléments et les appareils étant placés en tension sur un seul circuit.

II. — Définition et mesure de la force électromotrice.

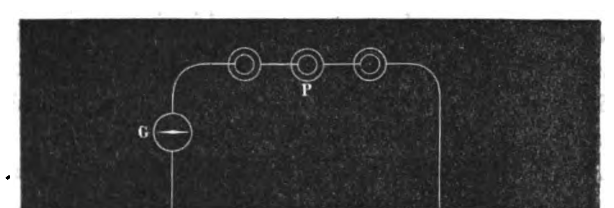
On nomme *force électromotrice* la cause qui met en mouvement l'électricité dans le circuit. Elle pourra être simplement et clairement évaluée par le nombre des éléments de pile que nous emploierons, si ces éléments sont placés à la suite les uns des autres, de façon qu'ils forment un seul circuit où leurs actions s'ajoutent; ils sont alors, suivant le terme en usage, assemblés en série ou en tension.

La tension est un mode spécial de l'électricité et indique l'état d'accumulation où elle se trouve; Coulomb en a étudié les lois pour l'électricité statique. Des expériences précises montrent que ces lois s'appliquent également à l'électricité dynamique; des appareils très sensibles peuvent faire découvrir aux divers points d'un circuit des tensions analogues à celles qui se rencontrent dans l'électricité statique, seulement beaucoup plus faibles. Si l'on prend, par exemple, un élément de pile Daniell dont le circuit ne soit pas fermé, on trouvera entre ses pôles une différence de tension électrique qui est la plus grande que cette pile puisse produire; cette différence de tension est égale alors à ce que nous nommons la *force électromotrice* de la pile; celle-ci ne nous est d'ailleurs connue, comme nous le disons plus loin, que par les différences de tension qu'elle produit et qui lui servent de mesure. Si l'on réunit les deux pôles de la pile à la terre, en suivant le fil qui part de l'un d'eux, on trouvera des tensions qui vont en décroissant du pôle jusqu'à la terre, où la tension est nulle; dans ce cas, on dit, suivant un terme moderne dont la signification mathématique représente une fonction

bien définie, que les différents point du circuit sont à des potentiels décroissants; et l'on peut déterminer les différences de potentiels en se servant par exemple, comme unité, du potentiel de la pile à circuit ouvert, de ce que nous appelons la *force électromotrice* de la pile Daniell. Le mouvement électrique, le courant, ne peut exister entre deux points que s'il existe entre eux une différence de potentiel; on ne saurait le concevoir entre deux points dans le même état électrique, non plus qu'on ne concevrait un courant de liquide entre deux points situés au même niveau. On conclut de là un moyen direct de mesurer les différences de potentiel de deux points.

(*a*) Supposons qu'il s'agisse des points M et N (*fig.* 2), situés sur le circuit AB, où passe un courant dans le sens AB. Nous prendrons en M et N un circuit dérivé MPN, sur lequel nous installerons un appareil quelconque G,

Fig. 2.



propre à révéler le passage d'un courant. Il montrera aussitôt une action résultant d'une dérivation du courant principal qui va circuler dans le sens MPN; nous intercalons alors dans ce circuit, en P, des éléments Daniell tendant à faire passer dans PMN un courant de sens contraire, et nous en augmentons le nombre jusqu'à ce qu'il n'y ait plus aucun courant en G; alors le courant de la pile annule la dérivation, c'est-à-dire que sa force électromotrice équilibre exactement la différence de potentiel entre

les points M et N ; elle lui est donc égale et nous en fournit la mesure.

Possédant ainsi le moyen de mesurer une force électromotrice ou une différence de potentiel, nous pouvons examiner comment varie un courant suivant les conditions où il se trouve.

III. — Définition et mesure de la résistance.

Sur le circuit d'une pile plaçons un voltamètre, réuni à elle par un fil métallique de longueur connue ; il s'y dégagera par minute un certain volume de gaz ; si nous augmentons la longueur du fil interposé entre les deux appareils, nous verrons diminuer la quantité qui se dégage ainsi par unité de temps ; il en sera de même si nous diminuons le diamètre du fil ; le contraire aura lieu si nous le raccourcissons, ou si nous en augmentons la section. Les corps que le courant traverse se présentent donc comme des obstacles qui en font varier l'intensité ; suivant leurs dimensions et leur nature, ils agissent comme des *résistances* plus ou moins grandes, et il y a entre l'intensité, la force électromotrice et les résistances une certaine relation.

(*a*) Ohm a démontré, par des considérations mathématiques, que cette relation était la suivante : $I = \frac{E}{R}$, I représentant l'intensité, E la force électromotrice de la pile, R la résistance totale du circuit. Nous disons *totale* parce qu'il faut avoir bien soin d'y comprendre non seulement les résistances des fils et des appareils, mais aussi celles des piles. Les piles ne sont pas en effet distinctes du reste du circuit ; elles forment un point initial ; mais pour l'action chimique, comme nous l'avons démontré, ainsi que pour la résistance, elles rentrent dans la loi générale et doivent compter dans la somme des résistances.

Néanmoins, dans la suite de ces explications, et tant

qu'il ne s'agira que d'exemples ou de démonstrations, nous ferons, pour plus de simplicité, abstraction de cette résistance, qui est dite *résistance intérieure,* bien que dans la réalité elle ne soit jamais nulle, et nous compterons seulement la résistance extérieure.

(*b*) La loi de Ohm est plus générale que nous l'avons dit; elle s'applique non seulement à un circuit entier, mais à une portion du circuit; on écrira alors $I = \frac{e}{r}$, I représentant l'intensité, *e* la différence de potentiel aux deux bouts de la portion de circuit considérée, mesurée comme nous l'avons dit ci-dessus (§ II, *a*), et *r* la résistance de cette portion.

Les lois de Ohm ont été vérifiées par Pouillet, Fechner, Despretz; elles sont d'un usage constant et se vérifient sans cesse dans la pratique journalière.

La découverte, faite par Œrsted, de l'action du courant sur une aiguille aimantée, a permis de révéler l'existence des courants et de les mesurer par des phénomènes plus commodes que les actions chimiques qui nous ont jusqu'ici servi d'étalon; nous supposerons à l'avenir que l'on fait usage de ces appareils, connus sous le nom général de *galvanomètres*.

D'autre part, les diverses grandeurs dont l'étude du courant impose la mesure et dont nous venons d'énumérer les principales, c'est-à-dire la force électromotrice, la résistance et l'intensité, ont des unités spéciales. Ces unités ont été élaborées sur des idées théoriques particulières par l'Association britannique pour l'avancement des Sciences; elles ont été définitivement adoptées par le récent Congrès des électriciens.

Il n'entre pas dans notre cadre d'en donner la définition précise; nous nous contenterons d'en indiquer le nom et la valeur approximative, parce qu'elles sont d'un usage commode et que nous aurons à nous en servir.

(*c*) L'unité de tension ou de force électromotrice est le volt; sa valeur est environ 0,95 de la force électromotrice d'un élément de pile de Daniell.

L'unité de résistance se nomme le *ohm*; il est représenté par une colonne de mercure de $1^{m},05$ de longueur environ et d'une section de 1^{mmq}; il équivaut aussi, approximativement, à 48^{m} de fil de cuivre de 0,001 de diamètre.

L'unité d'intensité a reçu du Congrès le nom d'*ampère*; c'est une intensité capable de précipiter, à très peu près, 4^{gr} d'argent par heure.

D'après la loi de Ohm, citée plus haut, il existe entre ces trois unités une relation qu'on peut exprimer ainsi :

$$\text{Unité d'intensité} = \frac{\text{unité de force électromotrice}}{\text{unité de résistance}}.$$

TRANSPORT DE L'ÉNERGIE.

IV. — Transport de l'énergie chimique.

Ces préliminaires établis, nous pouvons passer à l'étude du transport de l'énergie chimique, que nous examinerons d'abord.

(*a*) Lorsqu'on se sert de la pile électrique pour produire des actions chimiques, il y a nécessairement des actions dans les deux sens, positives dans la pile où elles font naître le courant, négatives dans les appareils où ce courant opère des décompositions électrolytiques. En se reportant aux démonstrations et aux exemples donnés au § I *a*, *b*, *c*, on se rappellera que ces actions sont égales en tous les points du circuit et dans tous les éléments qui fonctionnent, quel que soit leur sens..

Considérons plus particulièrement l'expérience (§ I, *d*) dans laquelle des piles à gaz de Grove, disposées en tension,

décomposent l'eau dans des voltamètres; soit N le nombre des piles de Grove et n celui des voltamètres. Ces deux séries d'appareils semblables donnent naissance à des forces électromotrices de sens contraire; d'après les définitions données au § II, la force électromotrice d'un élément étant P, celle des N piles à gaz sera NP, et celle des n voltamètres nP; le rapport de ces forces est

$$\frac{nP}{NP} \text{ ou } \frac{n}{N}.$$

L'action chimique étant la même en tous les points du circuit (§ I, a, d), il y aura autant de gaz consommé dans chacun des éléments à gaz qu'il y en aura de produit dans chacun des voltamètres; si l'on appelle Q le volume produit dans l'unité de temps, les piles à gaz auront donc absorbé NQ pendant que les voltamètres auront fourni nQ. Le rapport de ces nombres $\frac{n}{N}$ exprime la proportion entre le travail utile produit et le travail dépensé; on voit qu'il est égal au rapport des forces électromotrices positives et négatives. Ce nombre est ce qu'on nomme le *rendement* économique de l'appareil; il exprime la dépense que nécessite, dans les conditions de l'expérience, un certain travail produit.

On voit qu'il varie suivant les dispositions qu'on adopte. Si l'on voulait, par exemple, que ce rapport fût égal à 1, il faudrait prendre $n = N$; mais alors, les forces électromotrices directes et inverses étant égales, il n'y aurait pas de travail du tout. Si, au contraire, on fait augmenter N par rapport à n, le travail produit coûte de plus en plus cher; il est vrai qu'il s'opère de plus en plus rapidement et que la quantité dégagée par unité de temps va en croissant à mesure que le rendement économique di-

minue. On ne doit pas oublier que, en raison de la résistance des circuits, il y a toujours de la chaleur produite sur le trajet du courant; c'est sous cette forme que se dépense la portion du travail produit par la pile qu'on ne retrouve pas dans le travail utile.

Dans le calcul précédent, nous n'avons pas fait intervenir la distance qui sépare les appareils actifs et passifs, ou la résistance du circuit qui représente cette distance; il convient d'examiner son influence.

Évaluons les travaux dépensés et recueillis; nous venons de dire que, en appelant Q la quantité de gaz recueillie dans un voltamètre ou dépensée dans un élément de pile, le travail utile était nQ, et le travail dépensé NQ; mais nous savons que l'action chimique est proportionnelle à l'intensité (§ I, *e*); donc Q est proportionnel à I et le travail est proportionnel à NI; d'autre part, I nous est connu par la loi de Ohm; il est égal à la force électromotrice divisée par la résistance. La force électromotrice, dans ce courant où il y en a deux opposées, sera la différence de ces deux forces, et sera représentée par $NP - nP$; le travail dépensé dans la pile sera donc

$$N\frac{NP - nP}{R};$$

le travail recueilli,

$$n\frac{NP - nP}{R};$$

leur rapport est, comme nous l'avons vu, $\frac{n}{N}$; comme on le voit, il ne dépend pas de la distance. La valeur de chacun de ces travaux en dépend au contraire, et si l'on fait varier la distance, sans rien changer dans les dispositions du système, les valeurs des deux travaux varieront.

On peut faire en sorte que cela n'ait pas lieu. En effet, le travail chimique absolu produit dans l'unité de temps ainsi que le rendement économique resteront invariables

quelle que soit la distance, à condition que les forces électromotrices directes et inverses varient proportionnellement à la racine carrée de la résistance du circuit.

Pour le démontrer, reprenons l'expérience précédente, (§ I, d); dans cette expérience, le courant résultant de la différence des forces électromotrices opposées NP et nP avait pour intensité (loi de Ohm)

$$\frac{NP - nP}{R},$$

R représentant la résistance du circuit. Le rendement économique avait pour valeur $\frac{n}{N}$. Supposons que la distance, et avec elle la résistance, deviennent 25 fois plus grandes par exemple; mais, au lieu des nombres N et n d'éléments, introduisons dans le circuit, selon la règle que nous venons d'énoncer, 5N piles à gaz et $5n$ voltamètres, 5 étant la racine carrée de 25. L'intensité du courant sera alors

$$\frac{5NP - 5nP}{25R}$$

ou

$$\frac{NP - nP}{5R}.$$

Elle sera donc cinq fois plus petite que la précédente; les actions chimiques seront donc, dans chacun des éléments, cinq fois moins énergiques; mais, comme il y a de chaque côté cinq fois plus d'éléments qu'il n'y en avait, les quantités totales dépensées et produites par unité de temps, ainsi que leur rapport, resteront les mêmes, ce qu'il fallait obtenir.

Ces divers théorèmes, établis en considérant seulement des piles à gaz, s'appliquent à toute espèce d'actions chimiques; les quantités dépensées ou recueillies cesseront d'être identiques, mais, en vertu de la loi des équivalents

électrochimiques (§ I, e), elles ne cesseront pas d'être proportionnelles aux mêmes nombres et les résultats seront les mêmes.

Nous pouvons actuellement résumer les conséquences de ces divers théorèmes.

Toutefois, une remarque préliminaire est nécessaire. Nous avons tout à l'heure évalué le travail total positif et le travail utile négatif; nous avons trouvé qu'ils étaient proportionnels aux nombres NI et nI, dans lesquels I représente l'intensité, N le nombre d'éléments positifs et n le nombre d'éléments négatifs. Il s'ensuit que ces travaux sont également proportionnels à NPI et nPI, P étant, comme précédemment, la force électromotrice d'un élément de pile; NP exprime alors la force électromotrice positive totale, que nous nommerons E, np la force électromotrice négative totale e, et les expressions des travaux deviennent EI et eI. Ces expressions, plus générales, sont celles qui donnent la mesure du travail : EI est la mesure du travail chimique total dépensé, eI la mesure du travail chimique utile produit.

Cette remarque faite, nous pouvons formuler les conclusions auxquelles nous sommes conduits :

1° *Le travail chimique positif représentant le travail total dépensé est exprimé par* EI; *pour une intensité donnée, il est donc proportionnel à* E.

2° *Le travail chimique négatif est exprimé par* eI; *pour une intensité donnée, il est proportionnel à* e.

3° *Le rendement économique est égal au rapport de la force électromotrice négative à la force électromotrice positive.*

4° *Le travail chimique dépensé, le travail chimique utile et le rendement économique restent constants, quelle que soit la distance du transport, pourvu que les forces électromotrices, positive et négative, varient proportionnellement à la racine carrée de la résistance.*

V. — Actions caloriques. — Loi de Joule.

Une production de chaleur est l'inévitable conséquence du passage d'un courant électrique. M. Joule a démontré par l'expérience que la quantité de chaleur développée dans un circuit a pour expression

$$Q = I^2 R,$$

Q étant la chaleur produite, I l'intensité du courant, R la résistance du circuit.

Cette loi remarquable pouvait être prévue; elle est une conséquence de la loi de Faraday (§ I, *a*) et de la loi de conservation de l'énergie, comme on va le voir.

Remarquons d'abord que, dans un circuit où le courant est entièrement employé à produire de la chaleur, la chaleur produite est proportionnelle à la quantité totale de zinc dissous dans la pile, cette chaleur n'étant que la reproduction, sous une autre forme, du travail de l'affinité chimique, comme le veut le principe de la conservation de l'énergie.

Constituons alors des circuits divers, et voyons comment y variera la quantité de zinc dissous.

Dans une première série de circuits nous maintiendrons les résistances constantes en faisant varier les intensités.

Pour dresser le tableau de ce qui se passe dans chaque circuit, il faut se rappeler que :

1° *Loi de Ohm.* — L'intensité est donnée par le rapport $I = \frac{E}{R}$. E étant proportionnel au nombre des éléments, nous prendrons tout simplement ce nombre pour représenter E;

2° *Loi de Faraday.* — L'action chimique dans chaque élément est proportionnelle à l'intensité. L'unité adoptée étant indifférente, nous prendrons la valeur de l'intensité

pour représenter l'action chimique ou la quantité de zinc dissoute dans chaque élément.

3° La quantité totale dissoute est égale au produit du nombre des éléments par la quantité dissoute dans chacun.

De ces considérations résulte le tableau suivant :

Nombre d'éléments de pile.	Résistance du circuit.	Intensité du courant résultant de la formule $\frac{E}{R}$.	Zinc dissous dans chaque élément proportionnellement à l'intensité.	Zinc total dissous.
1......	1	1	1	1
2......	1	2	2	$4 = (2 \times 2)$
3......	1	3	3	$9 = (3 \times 3)$
4......	1	4	4	$16 = (4 \times 4)$

Dans ces conditions, la quantité totale de zinc brûlé, ou la chaleur produite, est donc proportionnelle au carré de l'intensité du courant.

Dans une deuxième série de circuits nous ferons varier les résistances de façon à maintenir l'intensité constante ; nous trouverons :

Nombre d'éléments de pile.	Résistance du circuit.	Intensité du courant résultant de la formule $\frac{G}{R}$.	Zinc dissous dans chaque élément proportionnellement à l'intensité.	Zinc total dissous.
1......	1	1	1	$1 = (1 \times 1)$
2......	2	1	1	$2 = (1 \times 2)$
3......	3	1	1	$3 = (1 \times 3)$
4......	4	1	1	$4 = (1 \times 4)$

Dans ces conditions nouvelles, la quantité de zinc est proportionnelle à la résistance.

En combinant ces deux résultats, on voit que, dans des circuits où la résistance et l'intensité varieraient à la fois, la quantité de zinc dissoute et la chaleur produite seraient

proportionnelles en même temps à la résistance et au carré de l'intensité; elles le seraient donc au produit de ces deux nombres, ce qui nous ramène à la loi de Joule, $Q = RI^2$. Si l'on se rappelle que $I = \frac{E}{R}$ (loi de Ohm), on peut mettre cette expression sous d'autres formes qui sont utiles à connaître; on verra facilement que

$$(a) \qquad Q = RI^2 = \frac{E^2}{R} = EI.$$

D'ailleurs cette formule, qui s'applique à la totalité d'un circuit, est un cas particulier d'une formule plus générale; si nous considérons une portion quelconque d'un circuit dont la résistance soit r et où la différence des potentiels au commencement et à la fin du circuit soit e (§ II, b), la quantité de chaleur développée dans cette portion du circuit sera exprimée également par la formule

$$(b) \qquad q = rI^2 = \frac{e^2}{r} = eI.$$

On remarquera qu'il n'y a pas à prendre de notation spéciale pour l'intensité I; elle est la même dans une portion du circuit que dans le circuit total.

TRANSPORT DE L'ÉNERGIE CALORIQUE.

Pour transporter de l'énergie calorique, il faut constituer un circuit électrique, recueillir la chaleur qui se développe en un point de circuit et l'utiliser.

En conséquence, dans un circuit de résistance totale R, parcouru par un courant d'intensité I, nous prenons particulièrement une certaine portion de résistance r, et nous utilisons la chaleur qui s'y manifeste. Dans ces conditions, le travail dépensé est égal à la chaleur totale Q créée sur tout le circuit, le travail recueilli est égal à la chaleur q créée dans la portion utile; nous connaissons

immédiatement la valeur de ces deux quantités : en effet, si l'on appelle E la force électromotrice de la pile, on a (§ VI, *a*)

$$Q = RI^2 = EI = \frac{E^2}{R};$$

de même, si l'on nomme e la différence des potentiels aux extrémités du circuit utile, on a (§ VI, *b*)

(c) $$q = rI^2 = eI = \frac{e^2}{r}.$$

Le rapport de ces deux travaux est $\frac{r}{R} = \frac{e}{E}$: c'est le rendement économique.

La première expression $\frac{r}{R}$ est très utile, parce qu'elle permet de disposer immédiatement un circuit de façon à obtenir le rendement cherché : on voit *a priori* qu'il y aura intérêt à ce que la résistance utile soit aussi grande que possible par rapport à la résistance totale.

Si l'on veut que le travail utile q ainsi que le rendement économique $\frac{r}{R}$ ou $\frac{e}{E}$ demeurent constants, quelle que soit la résistance, ou autrement, quelle que soit la distance du transport, il faudra que Q demeure aussi constant ; pour cela, il faut que $\frac{E^2}{R}$ soit constant, c'est-à-dire que E varie proportionnellement à la racine carrée de R ; mais, comme $\frac{e}{E}$ est constant, il faudra alors que e varie dans la même proportion.

Nous sommes donc, pour l'énergie calorique comme pour l'énergie chimique, conduits aux lois suivantes :

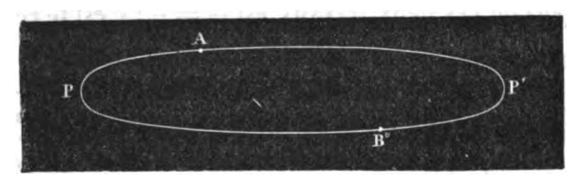
1° *Le travail calorique positif, représentant le travail total dépensé, est exprimé par* EI; *pour une intensité donnée, il est donc proportionnel à* E.

2° *Le travail calorique négatif est exprimé par* eI; *pour une intensité, il est donc proportionnel à* e.

Il faut remarquer ici qu'une différence de potentiels n'est pas une quantité distincte de ce que nous appelons la force électromotrice.

En effet, dans un circuit fermé PAP′B (*fig.* 3), si l'on dit seulement qu'il y a entre les points A et B une différence de potentiel e, il sera impossible de dire *a priori* dans quel sens marchera le courant, ni si cette différence de potentiel est due à une force électromotrice positive

Fig. 3.



placée en P, ou à une force négative placée en P′, ou à la combinaison des deux; la différence e entre A et B est par elle-même, si l'on veut, ce qu'on nomme une force électromotrice; il n'y a entre elles que la différence de la cause à l'effet. En réalité, nous ne connaissons pas la force électromotrice; bien que nous devions continuer à employer ce mot commode; il n'y a, dans le calcul, que des différences de potentiel. En conséquence, dans la loi que nous venons de formuler ci-dessus (2°), la différence de potentiel n'est autre chose qu'une force électromotrice négative, si l'on veut la considérer de cette façon, et cette loi, bien qu'exprimée antrement que celle que nous avons trouvée pour les actions chimiques, est cependant la même.

3° *Le rendement économique est représenté par le rapport de la différence de potentiels négative et de la force électromotrice positive.*

4° *Le travail calorique dépensé, le travail calorique*

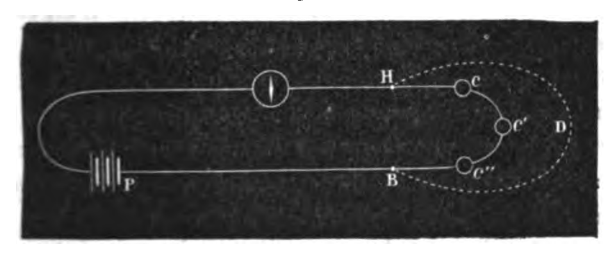
utile et le rendement économique restent constants quelle que soit la distance de transport, pourvu que la force électromotrice positive et la différence de potentiel négative varient proportionnellement à la racine carrée de la résistance totale du circuit.

TRANSPORT DE L'ÉNERGIE MÉCANIQUE.

Nous avons, dans les précédents paragraphes, eu à évaluer le travail engendré sur un courant; qu'il s'agisse d'énergie chimique ou d'énergie calorique, nous avons trouvé la même expression $Q = EI$. Nous allons faire voir que cette formule est absolument générale.

Considérons (*fig.* 4) un circuit sur lequel se trouvent une pile P d'un certain nombre n d'éléments, un appareil

Fig. 4.



galvanométrique G mesurant l'intensité du courant, et de plus, entre les points H et B, une série d'appareils c, c', c'' quelconques propres à dépenser le courant, soit en chaleur, soit en actions chimiques, soit en travail mécanique. Dans ces conditions, le courant prend une intensité I que le galvanomètre indique, il se consomme dans chaque élément de la pile une quantité Z de zinc, et, par conséquent, une quantité nZ dans l'ensemble de la pile.

Supprimons maintenant les appareils c, c', c'' et remplaçons-les par un fil simple HDB dont nous ferons varier la longueur, jusqu'à ce que le courant soit ramené à la

même intensité I. La force électromotrice est restée E; dans ces conditions, la quantité de zinc dissoute par élément est toujours Z, d'après les lois de Faraday et la quantité totale nZ; la quantité d'énergie engendrée, qui est mesurée par la quantité de zinc consommée, n'a pas varié; or, dans le circuit PHDB, nous savons qu'elle est représentée par EI : cette expression donne donc aussi sa valeur avec le circuit PA$c'cc''$B.

De plus, dans le circuit PHDB, nous savons calculer par les lois de Ohm les potentiels en H et en B, ainsi que leur différence e, et nous savons que la quantité d'énergie que l'on peut récupérer sur le circuit HDB est représentée par eI; si nous rétablissons le circuit PH$cc'c''$B, rien n'est changé dans la portion HPB : les potentiels en H et en B, ainsi que leur différence e, restent les mêmes; la portion du travail total engendrée sur HPB n'a pas non plus varié : donc l'énergie disponible sur le circuit H$cc'c''$B est encore exprimée par eI.

Il faut remarquer ici que, si l'on veut avoir ces travaux mesurés en kilogrammètres, d'après les unités que nous avons choisies plus haut (§ III, c), il faudra exprimer E et e en volts, I en ampères et diviser le produit par le nombre $g = 9,81$.

Il résulte de cette démonstration qu'on peut, dans tous les cas, remplacer une résistance active par une résistance inerte; la valeur de cette résistance est facile à déterminer; si E est la force électromotrice positive, e la force électromotrice négative et R la résistance, on posera

$$\frac{E - e}{R} = \frac{E}{R + x},$$

d'où l'on tire

$$x = \frac{eR}{E - e};$$

en supprimant e et introduisant x, l'état du circuit ne sera pas changé.

TRANSPORT DU TRAVAIL MÉCANIQUE.

Appliquons ces considérations au cas où, sur un circuit électrique, il ne se développe que deux sortes d'énergie, l'énergie calorique et l'énergie mécanique.

Appelons E la force électromotrice du générateur; on remarquera que cette force électromotrice est constante, ainsi que toutes celles qui pourront avoir à intervenir dans un sens ou dans l'autre. Si les courants n'étaient pas constants ou au moins assimilables à des courants constants comme ceux des machines Gramme, Siemens, ou analogues, les raisonnements suivants ne pourraient être appliqués qu'à des intervalles de temps infiniment petits, et la solution du problème exigerait l'emploi du Calcul intégral.

S'il ne se produit sur le circuit que les deux énergies désignées, nous pouvons, d'après le principe de la conservation de l'énergie, écrire l'équation suivante :

$$EI = RI^2 + T,$$

dans laquelle EI représente, ainsi que nous venons de le dire, le travail total engendré, RI^2, d'après la loi de Joule, exprime la quantité de chaleur produite, et T le travail moteur que l'on veut utiliser. L'intensité I est une variable qui dépend de la valeur de T; on peut voir immédiatement que si $T = 0$, c'est-à-dire si le courant produit seulement de la chaleur, on retrouve $EI = RI^2$ ou, en simplifiant, $E = RI$, expression connue de la loi de Ohm.

L'intensité I peut être déterminée en fonction des autres quantités; il suffit de résoudre l'équation du second degré suivante qui résulte de la précédente expression :

$$RI^2 - EI + T = 0,$$

d'où

$$I = \frac{E \pm \sqrt{E^2 + 4RT}}{2R}.$$

Examinons les diverses valeurs de I pour diverses va-

leurs de T; l'expression a le double signe $\pm$; nous prendrons d'abord le signe $+$.

Si l'on fait $T = 0$, on trouvera $I_0 = \frac{2E}{2R} = \frac{E}{R}$: c'est l'intensité qui se développerait dans un circuit ordinaire, sans appareil producteur de travail mécanique, suivant la loi de Ohm; et c'est l'intensité maximum que l'on puisse obtenir dans le circuit donné.

Si nous faisons croître successivement T, la valeur de I ira en diminuant; mais on voit que T ne peut dépasser une certaine limite, la quantité sous le radical ne pouvant devenir négative. Le maximum de T sera donc obtenu pour $E^2 - 4RT = 0$, d'où l'on tire $T = \frac{E^2}{4R}$. Pour cette valeur maximum, la valeur de I sera $I = \frac{E}{2R} = \frac{I_0}{2}$. L'intensité qui correspondait au travail nul est donc réduite à moitié, quand ce travail devient maximum.

Entre ces deux valeurs, l'intensité I peut être considérée comme l'intensité maximum I_0, diminuée d'une certaine quantité; on écrirait alors

$$I = I_0 - i.$$

I_0 est, nous le savons, égal à $\frac{E}{R}$; nous pouvons présenter la quantité variable i, sous la forme $\frac{x}{R}$; on aura alors

$$I = \frac{E}{R} = \frac{x}{R} = \frac{E - x}{R}.$$

On voit que la quantité x se présente comme une diminution de la force électromotrice de la pile, et se comporte comme une force électromotrice négative. En acceptant cette interprétation et la désignant par e, comme nous avons coutume de le faire, on trouve

$$I = \frac{E - e}{R},$$

formule à laquelle nous avons déjà été amenés, en étudiant le transport de l'énergie chimique et celui de l'énergie calorique.

La valeur de e est d'ailleurs facile à trouver; on posera

$$\frac{E-e}{R}=\frac{E\pm\sqrt{E^2-4RT}}{2R},$$

d'où l'on tirera

$$e=\frac{E\pm\sqrt{E^2-4RT}}{2}.$$

Cette valeur se discuterait comme celle de I, et conduirait aux mêmes résultats.

On voit que les principes déjà connus nous amènent par eux-mêmes, et sans étude expérimentale, à conclure que la présence d'un moteur électrique, dans un circuit, équivaut à la présence d'une force électromotrice négative.

L'expérience avait, depuis longtemps, conduit à reconnaitre ce fait.

Nous aurions pu partir de ce point connu, et admettre, comme acquise, la présence d'une électromotrice négative, produite par les machines employées comme moteurs; il nous a paru plus utile de faire voir que ce fait n'est point particulier aux organes employés, qu'il est lié à la nature même des choses, que le transport de l'énergie mécanique n'est qu'un cas particulier du transport de l'énergie en général, et obéit aux mêmes lois.

Reprenons la formule générale : $EI=RI^2+T$; on en tire $T=EI-RI^2$. EI étant, comme on sait, le travail total engendré, le rapport $\frac{T}{EI}$ sera le rendement économique K.

La formule nous donne donc

$$K=\frac{T}{EI}=\frac{EI-RI^2}{EI}=1-\frac{RI}{E},$$

ce qu'on peut écrire

$$K = 1 - \frac{1}{\left(\frac{E}{R}\right)};$$

or, $\frac{E}{R}$ n'est autre que I_0; donc $K = 1 - \frac{I}{I_0}$.

D'autre part, nous savons que $I = \frac{E - e}{R}$; nous avons donc aussi

$$K = 1 - \frac{\frac{E - e}{R}}{\frac{E}{R}} = \frac{e}{E}.$$

Nous sommes donc ramenés pour le rendement économique, comme tout à l'heure pour l'intensité, à la formule trouvée dans les cas de transport déjà étudiés, et nous reconnaissons que, quelle que soit la nature de l'énergie transportée, le rendement économique a pour expression $\frac{e}{E}$, rapport de la force électromotrice négative e développée dans l'accomplissement du travail utile, à la force électromotrice E nécessaire pour produire le travail total dépensé.

Nous pouvons, dès à présent, calculer non seulement le rendement économique, c'est-à-dire le rapport des travaux produits, mais encore leur valeur absolue.

On a, en effet,

$$\text{Travail total } T = EI = \frac{E(E - e)}{R}.$$

$$\text{Travail moteur } T_m = KEI = eI = \frac{e(E - e)}{R}.$$

$$\text{Quantité de chaleur sensible, trav. calor. } C = RI^2 = \frac{(E - e)^2}{R}.$$

N'oublions pas de rappeler que ces divers travaux sont

ceux qui se développent dans l'unité de temps et que leur expression doit être divisée par le nombre $g = 9,81$ pour qu'ils soient évalués en kilogrammètres.

Ces diverses valeurs peuvent d'ailleurs être exprimées en fonction du rendement économique $K = \frac{e}{E}$; on trouve alors

$$T = \quad (1 - K)\frac{E^2}{R}$$

$$T_m = K(1 - K)\frac{E^2}{R}$$

$$C = \quad (1 - K)^2\frac{E^2}{R}.$$

Si l'on veut que le rendement K reste constant, et qu'en même temps le travail récupéré, ainsi que le travail dépensé, restent constants, quelle que soit la résistance R et, par suite, la distance sur laquelle s'opère le transport, il suffira que la quantité $\frac{E^2}{R}$ reste constante, c'est-à-dire que E varie comme la racine carrée de R; il est à peine nécessaire de faire remarquer que, $\frac{e}{E} = K$ étant constant, e devra varier de la même façon, ce qui nous ramène à la règle déjà reconnue pour le transport des énergies chimique et calorique.

Quelques personnes ne peuvent s'empêcher, au premier abord, de considérer comme singulier le fait du rendement indépendant de la distance; il leur semble que la production de chaleur sur le trajet doit augmenter avec la distance et, par conséquent, former une cause de perte croissante avec elle. Cette illusion tient à ce que l'on considère la perte par mètre comme constante, ne s'apercevant pas qu'elle dépend de l'intensité du courant, qui est elle-même fonction de la distance. Les formules précédentes font voir clairement comment les choses se passent et montrent

que, les travaux restant constants, la perte totale en chaleur reste également constante, la perte par unité de longueur diminuant avec l'intensité.

CONCLUSION.

Il n'est donc pas nécessaire d'aller plus loin et d'attendre l'étude d'organes spéciaux, pour connaître les lois du transport de l'énergie mécanique; elles se démontrent *a priori* et se formulent ainsi :

1° *Le travail mécanique positif représentant le travail total dépensé est exprimé par* EI; *pour une intensité donnée, il est donc proportionnel à* E.

2° *Le travail mécanique négatif est exprimé par e* I; *pour une intensité donnée, il est donc proportionnel à e.*

3° *Le rendement économique est représenté par le rapport de la force électromotrice négative à la force électromotrice positive.*

4° *Le travail mécanique utile et le rendement économique restent constants, quelle que soit la distance du transport, pourvu que les forces électromotrices positive et négative varient proportionnellement à la racine carrée de la résistance du circuit.*

Comme on le voit, ces lois sont les mêmes pour le transport de l'énergie, quelle que soit sa forme.

Pour ne négliger aucun point, il sera utile de remarquer que, dans la discussion des valeurs de I, tirées de la formule $I = \frac{E \pm \sqrt{E^2 - 4RT}}{2R}$, nous n'avons considéré que les valeurs affectées du signe $+$; bien que ce mode d'examen, comme il est aisé de le voir, n'altère en rien la généralité des conclusions, il est intéressant d'étudier les valeurs fournies par le signe $-$.

Si nous faisons $T = 0$, on trouve alors $I = 0$. Si l'on examine la valeur de e, on trouve $e = E$. C'est un cas

que nous avons déjà rencontré dans l'étude de l'énergie chimique; le rendement est égal à l'unité; les deux forces électromotrices positive et négative sont égales; comme elles sont contraires, elles s'annulent, et il ne se produit plus rien dans le circuit, ni travail ni courant électrique.

Si l'on fait croître T jusqu'à la valeur $\frac{E^2}{4R}$ qui, comme nous le savons, donne le maximum, on trouve une série de valeurs de I, croissantes jusqu'à $I = \frac{E}{2R} = \frac{I_0}{2}$.

Nous voyons donc que, pour chaque valeur de T, il y a deux valeurs : l'une fournie par le signe +, l'autre par le signe —; c'est-à-dire qu'un travail utile donné peut toujours être obtenu avec deux intensités différentes, correspondant à des forces électromotrices différentes.

MACHINES MAGNÉTO ET DYNAMO-ÉLECTRIQUES.

Il est nécessaire de préciser d'abord le sens de quelques mots dont nous aurons à nous servir.

Il est inutile de rappeler ce que c'est qu'un aimant et quelles sont les actions qu'il exerce : ces faits et les termes principaux qui s'y rapportent sont connus de tous.

On nomme *champ magnétique* tout espace soumis à une action magnétique, c'est-à-dire tel que le pôle d'un aimant qui se trouverait dans cet espace y subirait une action magnétique, quelle qu'en soit d'ailleurs l'origine.

L'intensité d'un champ magnétique, en un point, pourrait être mesurée par l'énergie avec laquelle serait déviée une petite aiguille aimantée à saturation et placée en ce point.

La direction prise par cette aiguille indiquerait la direction de la résultante des actions magnétiques en ce point; l'ensemble de ces directions constitue les lignes de force.

INDUCTION MAGNÉTO-ÉLECTRIQUE. — LOIS QUI LA RÉGISSENT.

Si dans un champ magnétique tel que celui qui vient d'être défini, on met en mouvement un fil conducteur, il sera parcouru par un courant électrique pendant tout le temps du mouvement. Le sens du courant est déterminé par la nature du champ magnétique et le sens du mouvement du fil.

1° La force électromotrice en chaque élément du mouvement est proportionnelle à la longueur de cet élément.

2° Elle est proportionnelle à la vitesse du mouvement comptée perpendiculairement aux lignes de force du champ magnétique.

3° Enfin, elle est proportionnelle à l'intensité du champ.

Réciproquement :

4° Si dans un fil placé dans un champ magnétique on lance un courant, il prendra un mouvement de sens contraire à celui qu'il faudrait lui donner pour obtenir le même courant par l'action du champ.

C'est là le phénomène de l'induction, et telles en sont en quelques mots les lois principales.

Les machines génératrices d'électricité utilisent ce phénomène; elles sont essentiellement des appareils propres à faire passer rapidement et d'une façon aussi continue que possible un conducteur ou une série de conducteurs dans un ou plusieurs champs magnétiques, et à recueillir les courants ainsi engendrés.

Les champs magnétiques dont ces machines font usage peuvent être dus soit à un aimant permanent : la machine ainsi faite est dite magnéto-électrique ; soit à un électro-aimant : la machine est alors dynamo-électrique. Dans ce dernier cas, le courant qui produit l'aimantation de

l'électro-aimant peut être pris à une source extérieure; la machine fonctionne alors comme une machine magnéto-électrique, ou bien, et c'est le cas le plus fréquent, elle peut être engendrée par le courant même produit par la machine; l'intensité du champ magnétique dépend alors de l'action de la machine elle-même.

Nous raisonnerons toujours comme si nous faisions usage d'une machine des systèmes Gramme ou Siemens; ces appareils, ainsi que cela a été déjà dit, fournissent des courants d'une régularité assez grande pour qu'on puisse les considérer comme constants, ce qui est nécessaire pour en simplifier l'étude.

Elles comprennent un système, soit d'aimants, soit d'électro-aimants produisant un champ magnétique, système qu'on appelle souvent l'*inducteur*; dans ce champ inducteur tourne une pièce mobile en forme d'anneau ou de bobine qui porte le conducteur où se développera le courant, et qu'on nomme aussi l'induit; celui-ci ne forme qu'un seul conducteur, replié sur lui-même de façon que ses diverses parties passent successivement et d'une façon continue dans le champ magnétique.

Sans qu'il soit besoin d'une description précise, qui serait nécessairement compliquée, nous pouvons énoncer les lois qui règlent la production du courant et celle de la force mécanique par l'emploi de ces machines.

LOIS DE L'ACTION DES MACHINES GÉNÉRATRICES.

Si l'on emploie les machines comme générateurs, elles sont soumises aux lois suivantes.

I. La force électromotrice d'une machine donnée est proportionnelle à l'intensité de son champ magnétique.

II. Elle est aussi proportionnelle à la vitesse linéaire avec laquelle les fils traversent ce champ, et par suite à la vitesse angulaire de l'anneau tournant et à leur distance du centre.

III. Elle est également proportionnelle à la longueur développée des fils qui constituent les spires de l'anneau.

Ces lois ne sont autres que les lois générales de l'induction.

Il faut remarquer que ces lois ne dépendent pas de l'état électrique préalable de l'induit; il pourrait, avant la mise en marche de la machine, être parcouru par un courant, sans que rien fût changé dans les effets de celle-ci; la force électromotrice qu'elle engendrera viendra se superposer à celle qui produisait le premier courant; elles s'ajouteront si elles sont de même sens, se retrancheront si elles sont de sens contraire. C'est ainsi qu'on peut équilibrer une pile avec une machine magnéto-électrique.

Si l'on emploie les machines comme moteurs, on envoie dans leur anneau un courant extérieur qui, provoquant des actions inductives sur le champ magnétique, met l'anneau en mouvement conformément à la quatrième loi de l'induction énoncée ci-dessus : celui-ci développe alors une action mécanique par la somme des actions élémentaires exercées sur chacune de ses parties, et cette action, comme dans tous les corps qui ne peuvent que prendre un mouvement de rotation, se mesure par un couple, système de deux forces égales parallèles et de sens contraire.

Une quatrième loi se manifeste alors :

IV. L'action mécanique, la grandeur du couple (produit de l'effort tangentiel par sa distance au centre) pour une machine donnée est proportionnelle au champ magnétique et à l'intensité du courant; elle est indépendante de la vitesse imprimée à l'anneau.

Une expérience fondamentale démontre cette loi.

Supposons qu'on fasse usage d'une machine à aimant permanent. Nous plaçons successivement dans le circuit des éléments jusqu'au nombre n_0; à ce moment la machine se met en mouvement, mais très lentement, pour ainsi dire sans vitesse; on peut considérer ce point comme le point

précis où la résistance du frein est équilibrée; nous introduisons un élément de plus; la vitesse s'accroît, le courant restant constant: mesurons la vitesse ainsi atteinte, désignons-la par v; au lieu de 1 élément, mettons alors en circuit 1, 2, 3, 4, ..., n éléments ajoutés aux n_0 premiers, nous verrons la vitesse devenir $2v$, $3v$, $4v$, ..., nv, et varier ainsi proportionnellement à l'accroissement du nombre des éléments. D'après la première loi énoncée au sujet des machines, celle qui est en expérience ne peut se mettre ainsi en mouvement sans engendrer une force électromotrice inverse de celle de la pile. Cette force électromotrice sera proportionnelle à la vitesse de rotation, puisque le champ magnétique produit par des aimants permanents est constant; or nous voyons, d'une part, que les vitesses successives $2v$, $3v$, ..., nv sont proportionnelles à n, tandis que de l'autre côté les éléments de pile ajoutés depuis le démarrage sont au nombre de 1, 2, 3, ..., n. Il est aisé de comprendre alors ce qui se passe; à mesure que nous ajoutons une nouvelle force électromotrice dans la pile, le courant augmente momentanément : la vitesse de la machine s'accroît alors proportionnellement, puisqu'il n'y a plus équilibre entre l'effort moteur et l'effort résistant, et cet accroissement continue jusqu'à ce qu'elle ait créé une force contre-électromotrice compensant la première et maintenant le courant constant; l'effort mécanique et le travail par tour restent donc les mêmes, mais, le nombre de tours par unité de temps augmentant, le travail absolu augmente.

Si l'on prenait une machine dynamo-électrique, les choses se passeraient un peu autrement, mais le résultat serait le même. Si l'on suppose en effet que, le régime étant établi, le courant moteur augmente, la force contre-électromotrice de la machine travaillante augmente pour deux raisons : l'une est que sa vitesse s'accélère, l'autre que son champ magnétique tend à s'accroître; cette force

contre-électromotrice augmentera ainsi, comme dans le cas précédent, jusqu'à ce qu'elle ait annulé l'effet produit par l'augmentation de la première; mais alors, le courant étant réduit à l'intensité de régime, le champ magnétique de la machine réceptrice est revenu à sa première valeur : l'augmentation de sa force électromotrice négative ne peut donc être due qu'à l'augmentation de sa vitesse qui aura dû varier, comme dans le cas précédent, proportionnellement à l'augmentation de la force électromotrice positive.

Le point très important à signaler dans ces faits d'expérience, c'est que à une certaine intensité de courant correspond toujours, dans une machine employée comme moteur, un effort mécanique déterminé et un seul. Ce résultat pouvait être prévu. Supposons en effet que l'on empêche une machine de Gramme de tourner et qu'on y lance un courant d'intensité I; pour cette intensité, elle exerce un effort bien déterminé T sur l'obstacle qui l'arrête. Si l'on suppose maintenant qu'on la fasse travailler en lui demandant le même effort, elle ne pourra le faire que si elle reçoit cette même intensité; en effet, supposons qu'elle en reçoive une plus grande, elle développera un effort plus grand que T; il y aura donc un travail moteur supérieur au travail résistant, et la machine ira en s'accélérant indéfiniment; en se comportant ainsi, elle développera une force contre-électromotrice indéfiniment croissante, et cet état de choses ne pourra cesser que lorsque cette force contre-électromotrice aura détruit l'excès d'intensité et ramené le courant à sa première valeur I, ce qu'il fallait démontrer.

On peut tirer de ces remarques des conclusions intéressantes : supposons que nous reprenions les choses au moment où la pile renferme n_0 éléments; à ce moment l'intensité est I, et il se dépense dans la pile une quantité Z de zinc par élément, soit pour l'ensemble n_0Z, d'après la

loi de Faraday. Ajoutons n éléments, la vitesse de la machine réceptrice, qui était nulle, deviendra nv, v étant la vitesse qu'elle prend lorsqu'on ajoute un élément de pile aux n_0 déjà en circuit. Soit T le travail constant de la machine fait par tour; à ce point nouveau, l'intensité étant toujours la même, la pile génératrice dissout toujours une quantité Z de zinc par élément (loi de Faraday); elle en consomme donc $(n_0 + n)Z$, ce qui nous donne la mesure du travail total qu'elle engendre, d'après le principe de la conservation de l'énergie; ce travail est donc proportionnel à $n_0 + n$, nombre des éléments, c'est-à-dire à la force électromotrice positive E; d'autre part, la machine motrice fait nv tours; le travail constant par tour étant T, elle produit nvT; le travail utile est donc proportionnel à nV, c'est-à-dire à la force contre-électromotrice e de cette machine qui est proportionnelle à la vitesse, le champ magnétique n'ayant pas varié. Enfin le rapport de ces deux travaux, le rendement économique, sera proportionnel à $\frac{e}{E}$. Nous revenons ainsi, par une autre voie, aux lois déjà plusieurs fois énoncées qui régissent le transport de l'énergie sous ces diverses formes.

Réalisons maintenant l'expérience en constituant un transport réel de force mécanique, c'est-à-dire en mettant sur un circuit deux machines, l'une fonctionnant comme générateur, la seconde comme récepteur. Pour simplifier, nous supposerons que ces deux machines sont identiques. La première est reliée à un générateur de force quelconque qui la mettra en mouvement, la seconde est en relation avec une machine-outil, ou avec un frein qui lui impose un effort mécanique déterminé et un travail constant par tour. La première machine commence son mouvement, s'accélère peu à peu, en produisant une force électromotrice et une intensité graduellement croissantes, jusqu'au moment où la deuxième machine, recevant une

intensité suffisante, se met en mouvement à son tour et commence à produire du travail. A partir de cet instant l'intensité est constante, comme cela a été démontré dans le paragraphe précédent, et si l'on continue à faire croître la vitesse de la première machine, celle de la seconde la suivra et croîtra en même temps. Les deux machines étant identiques et traversées par le même courant, qui est d'ailleurs constant, les efforts mécaniques qu'elles exercent et le travail par tour sont égaux, en vertu du principe précédent : les vitesses seules sont différentes. Le travail engendré par la première machine est mesuré par le produit de sa vitesse et du travail par tour; le travail produit par la seconde est également le produit de sa vitesse et de ce même travail; le rendement économique est donc mesuré par le rapport de ces vitesses.

Mais, quelles que soient ces vitesses, le courant est constant; la résistance étant invariable, la différence des forces électromotrices qui l'engendrent doit être également invariable; or, le champ magnétique étant le même dans les deux machines, les forces électromotrices respectives sont mesurées par les vitesses de rotation : la différence de ces vitesses sera donc constante. On voit que le rendement est mesuré par le rapport de deux vitesses dont la différence est constante; il y aura donc intérêt à prendre les vitesses aussi grandes que possible, afin d'améliorer ce rendement.

On peut donc se représenter le transport de la force mécanique par l'électricité comme une véritable transmission par le moyen d'un organe matériel, tel qu'une courroie reliant les deux machines supposées munies de poulies égales; *l'effort mécanique est effectivement et intégralement transmis, comme s'il y avait une liaison réelle entre les deux appareils;* seulement la courroie ainsi supposée glisse et permet à une différence de vitesse de se manifester entre le générateur et le récepteur; la vitesse de ce glisse-

ment est constante, et la différence de vitesse entre les deux appareils garde sa valeur tout le temps du travail; elle dépend de la charge de la seconde machine.

APPLICATION NUMÉRIQUE.

Les lois du transport de la force mécanique que nous avons trouvées *a priori*, et par la seule considération des propriétés générales de l'énergie, sont ainsi complètement étudiées et éclairées par l'expérience. Il reste un point à traiter : c'est de montrer comment elles peuvent passer immédiatement dans la pratique, avec quelle simplicité elles s'appliquent aux appareils actuellement en usage et quels résultats on peut en tirer ([1]).

Cette application aura le double avantage de donner un exemple et de montrer numériquement la réalité des lois énoncées. On ne saurait trop insister sur ce point, cette question étant une de celles où les doutes ont subsisté le plus longtemps, principalement sur le principe du rendement indépendant de la distance; à une époque encore très peu éloignée, lorsque je présentai à l'Académie l'énoncé de ce fait, dans une Note insérée aux *Comptes rendus*, il fut accueilli avec une très grande défiance, même parmi les électriciens.

Dans les récits des expériences les plus connues, faites sur ce sujet (Sermaize, Noisiel), on avait toujours donné à entendre que la distance était un élément très nuisible, et que plus elle était considérable, plus les conducteurs devaient être gros. Des savants étrangers, amplifiant encore cette influence néfaste, allèrent jusqu'à écrire que, pour transmettre au loin le travail des chutes du Niagara, il

([1]) Les calculs qui suivent ont été effectués vers le mois d'avril 1880; ils ont été publiés dans les nos 38 et 42 de la *Lumière électrique*, année 1880; j'ai cru devoir les reproduire dans ce travail d'ensemble, dont ils forment une partie nécessaire.

faudrait une quantité de cuivre dépassant tout ce que recèlent les gisements du lac Supérieur. J'avais donc, on en conviendra, quelque mérite à affirmer une vérité aussi méconnue.

Mais, depuis peu de temps, cette vérité s'est fait jour et, par une réaction assez commune dans l'histoire des sciences, on n'a pas craint, dans les conférences, dans des articles de journaux scientifiques, d'affirmer, sur l'autorité de savants anglais et américains, que, pour répandre dans le monde entier le travail des chutes sus-nommées, il suffirait d'un petit câble de $\frac{1}{2}$ pouce anglais (environ $0^{m},013$) de diamètre. Quand on réfléchit que la quantité de travail dont il s'agit représente *au moins deux millions de chevaux-vapeur*, et probablement beaucoup plus, il faut reconnaître que les savants en question n'ont pas une idée bien nette de ce que représente ce chiffre, ou qu'ils ont commis des erreurs de calcul que l'absurdité du résultat aurait dû leur faire apercevoir.

On trouve en effet que, même en supposant nulle la résistance intérieure des machines génératrices et réceptrices, ce qui est absolument inadmissible, et en admettant que l'on se contente de transmettre le travail à 75^{km} de distance (nous sommes loin du monde entier), il faudrait, pour avoir un rendement de 50 pour 100, que la machine génératrice développât une force électromotrice de 173 000 volts (1). Si au contraire on tient compte de la résistance intérieure des machines, en la supposant proportionnellement aussi petite que dans celles con-

(1) Ce résultat s'obtient aisément, au moyen de la formule

$$T = \frac{E(E-e)}{gR};$$

le rendement $K = \frac{e}{E}$ étant donné, on en tire immédiatement

$$E = \sqrt{\frac{gRT}{1-K}}.$$

struites récemment pour la galvanoplastie par la maison Siemens et qui est de $\frac{7}{10000}$ d'ohm pour une force électromotrice de 3 volts, et si, en outre, on néglige la résistance du conducteur, on trouve que la force électromotrice devrait être de 1 million 500000 volts, nombre effrayant et dont les phénomènes de la foudre peuvent seuls donner une idée [1].

Il est théoriquement certain qu'un fil d'un diamètre aussi petit qu'on voudra peut transmettre une quantité d'énergie illimitée, à la condition que la tension électrique soit d'autant plus élevée qu'il a une section plus faible; mais il y a à cette tension une limite, imposée par les difficultés d'isolement, et les auteurs du projet de transport de l'énergie de la chute du Niagara par un conducteur de $0^m,013$ de diamètre paraissent considérer ces difficultés comme résolues. Mais alors, pourquoi avoir fixé ce chiffre de $0^m,013$ et ne pas avoir pris le fil télégraphique ordinaire de $0^m,004$? Il n'en aurait coûté que d'élever un peu plus la tension de la source, et, quand on compte par millions de volts, on a tort d'hésiter pour si peu.

Si j'insiste sur ces nombres invraisemblables, c'est pour montrer qu'ils ne sont pas le résultat de calculs sérieux, mais qu'ils avaient simplement pour but de frapper l'opinion et d'amener une réaction contre cette idée que de très gros conducteurs étaient nécessaires. Mais l'exagération même de cette réaction tend à faire croire que les inventeurs du câble de $0^m,013$ avaient, à cet égard, un sentiment plutôt qu'une opinion motivée.

---

(1) La force électromotrice d'une machine de Holtz serait, d'après M. Rossetti, égale environ à 55000 volts, c'est-à-dire 27 fois moindre que le nombre de volts que je viens d'indiquer; ces machines donnent cependant des étincelles de $0^m,20$ de longueur! S'il y avait proportionnalité entre les longueurs d'étincelle et les différences de potentiel, une machine dont la force électromotrice serait égale à 1500000 volts donnerait des étincelles de près de 6 mètres.

Je me propose, au contraire, de donner sur ce sujet des nombres précis, et je vais, ce qui n'a pas encore été fait à ma connaissance, résoudre le problème suivant :

Étant donnée une machine dynamo-électrique existante et soumise à des expériences dynamométriques, dans le but de déterminer le travail qu'elle absorbe lorsqu'on l'emploie pour l'éclairage, trouver les résultats qu'on peut en attendre lorsqu'on l'applique à transmettre du travail à travers un conducteur de résistance connue.

Pour montrer combien ce sujet est facile à traiter sans avoir recours à des multitudes de formules et de lettres, je vais à dessein éviter le plus possible les notations algébriques et n'employer que des raisonnements d'ordre arithmétique. Cette méthode terre-à-terre possède au moins l'avantage de jeter une grande clarté sur la filiation des raisonnements et d'inspirer, par suite, une grande confiance dans les résultats obtenus.

Je vais prendre comme exemple la machine Gramme, type C, en me servant des résultats obtenus dans les expériences faites à Chatham.

Je supposerai dans tout ce qui va suivre que les deux machines génératrice et réceptrice sont identiques; cette hypothèse m'est imposée, parce que, si je supposais les machines dissemblables, la solution du problème exigerait que je connusse ce que j'ai appelé leur *caractéristique,* courbe spéciale dont la nature sera définie plus loin, et dont l'étude sera faite à propos de la distribution de l'énergie.

Je m'appuierai sur les lois que nous avons énoncées plus haut, et spécialement sur les considérations qui viennent d'être développées concernant la transmission à distance d'un effort mécanique constant.

Une autre considération est nécessaire. Nous avons, en effet, à modifier la disposition des machines actuelles pour les approprier à cette application spéciale; parmi les élé-

ments de ces machines, il en est un dont la loi de variation est mal connue : on sait imparfaitement comment le champ magnétique se modifie lorsque l'intensité du courant et l'enroulement des fils changent; afin d'éviter cette difficulté, nous ne ferons pas varier le champ magnétique dans la machine, pour cela, nous remarquerons que :

L'intensité du champ magnétique ne change pas quand le produit du nombre de tours du fil des bobines des électro-excitateurs par l'intensité du courant est constant, à la condition que le volume total du fil des bobines reste inaltéré. Si, par exemple, le fil des électros fait 1000 tours et si l'intensité du courant est de 10 ampères, le champ magnétique produit pourra être obtenu aussi avec une autre fil de section moindre, faisant 10000 tours parcourus par un courant de 1 ampère, à la condition que le volume et la forme des bobines n'aient pas été changés. La section du fil devrait être dans ce cas $\frac{1}{10}$ de celle du fil primitif, en supposant que l'épaisseur de la couche isolante soit proportionnelle au diamètre du fil nu. Cette loi s'applique également au champ magnétique propre à l'anneau, ainsi que cela sera démontré dans la seconde partie de ce travail.

Ces lois fort simples rappelées, je passe immédiatement à l'application numérique et je prends comme exemple la machine Gramme, type C, expérimentée à Chatham, et qui a donné les résultats suivants :

Nombres de tours par minute..............	1200
Intensité du courant, en ampères.............	81,22
Force électromotrice, en volts................	69,9
Travail absorbé, en kilogrammètres par seconde.	579,0
Travail par tour, en kilogrammètres..........	29,0
Résistance des inducteurs, en ohms...........	0,15
Résistance de l'anneau.....................	0,00

Supposons maintenant que nous donnions au fil des inducteurs et de l'anneau une section égale à la cinquantième partie de la section primitive : je dis que leur résistance deviendra 2500 fois aussi considérable. En effet, le volume total du fil ne changeant pas, sa longueur deviendra 50 fois aussi considérable; mais, comme sa section est, d'autre part, 50 fois moindre, sa résistance deviendra $50 \times 50 = 2500$ fois aussi grande. Nous aurons donc :

	Ohms.
Résistance des inducteurs..................	375
Résistance de l'anneau.....................	150
	525

Si nous avons deux machines semblables, l'une génératrice, l'autre réceptrice, placées aux extrémités d'un fil télégraphique ordinaire en fer galvanisé de 4^{mm} de diamètre et de 50^{km} de longueur, la résistance totale se décomposera ainsi qu'il suit :

	Ohms.
Machine génératrice........................	525
Ligne (50×9)..............................	450
Machine réceptrice.........................	525
	1500

Pour que le champ magnétique ait la même valeur que dans les expériences de Chatham, il faut que le produit du nombre de tours du fil inducteur par l'intensité du courant reste le même (troisième loi). Or le fil inducteur, ayant une section 50 fois moindre et occupant le même volume, a une longueur et par suite un nombre de tours 50 fois aussi considérable; par conséquent, l'intensité du courant nécessaire à la production du champ magnétique doit être réduite à $\frac{1}{50}$ de sa valeur primitive $(81^{amp},22)$, soit à $1^{amp},624$. La force électromotrice nécessaire pour

produire cette intensité dans le circuit total est égale à $1,624 \times 1,500 = 2437$ volts. Or, le fil de l'anneau faisant autour de ce dernier 50 fois autant de tours que dans la machine de Chatham, la force électromotrice dont il est le siége devient 50 fois aussi grande à vitesse égale; elle serait donc, à la vitesse de 1200 tours par minute, égale à $69,9 \times 500 = 3495$ volts.

Mais, comme nous n'avons besoin que d'une force électromotrice de 2437 volts (la machine réceptrice étant immobile), la vitesse devra être réduite dans le rapport de 2437 à 3495; elle sera donc égale à $1200 \times \frac{2437}{3495}$ tours par minute $= 835,5$.

Quant à la dépense d'énergie nécessaire pour entretenir ce courant, elle aura pour expression $\frac{EI}{g}$, soit $\frac{2437 \times 1624}{9,81} = 403^{kgm}$ par seconde.

Le nombre de tours du fil des inducteurs et du fil des induits étant 50 fois aussi grand que dans la machine de Chatham, et le courant étant 50 fois moindre, il est évident, d'après la troisième loi, que les efforts mécaniques développés entre les inducteurs et les induits sont restés les mêmes, c'est-à-dire que, si on laissait tourner la seconde machine en maintenant constante l'intensité du courant ($1^{amp},624$), elle développerait 29^{kgm} par tour.

Par conséquent, si nous voulons qu'elle développe un travail de 10 chevaux vapeur, ou 750^{kgm} par seconde, elle devrait faire $\frac{750}{29}$ tours par seconde soit $\frac{750 \times 60}{29} = 1552$ tours par minute. Mais, en vertu de la cinquième loi, il faut, pour que l'intensité du courant reste constante, que la différence des vitesses des deux machines soit aussi constante. La vitesse de la machine devra donc être égale à $1552 + 835 = 2387$ tours par minute.

Je rappelle d'ailleurs que, en raison de la première et de

la quatrième loi, les efforts mécaniques des deux machines sont égaux et indépendants de leur vitesse, le courant restant constant. La machine génératrice absorbera donc aussi 29^{kgm} par tour, ou par seconde $\frac{29 \times 2387}{60} = 1154^{kgm}$ par seconde, ou 15,4 chevaux.

Le rendement économique, c'est-à-dire le rapport du travail restitué par la seconde machine au travail absorbé par la première, aura pour expression

$$\frac{29 \times 1552}{29 \times 2307} = \frac{1552}{2378} = 65 \text{ pour } 100.$$

Le travail total de 1154^{kgm} par seconde, absorbé par la génératrice, se décompose donc ainsi qu'il suit :

	Par seconde.
Travail développé par la machine réceptrice..	750^{kgm}
Énergie calorifique développée dans la totalité du circuit	403
Total............	1153

Si nous voulions savoir comment est réparti le travail absorbé par l'échauffement du circuit, nous pourrions le calculer directement par la formule $\frac{RI^2}{g}$, qui nous donnerait pour la machine génératrice :

	Par seconde.
$\frac{525 \times \overline{1,624}^2}{9,81}$	141^{kgm}

pour la machine réceptrice,

$\frac{525 \times \overline{1,642}^2}{9,81}$	141

pour le fil extérieur,

$$\frac{450 \times \overline{1,623}^2}{9,81} \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \frac{121}{403}$$

On voit donc qu'il est possible, avec deux machines identiques du type C, *de transmettre un travail utile de* 10 *chevaux à* 50^{km} *de distance, au moyen d'un fil télégraphique ordinaire, la force motrice initiale étant d'environ* 16 *chevaux.*

Le rendement serait, en réalité, un peu moindre, par suite des pertes de travail dues aux courants d'induction parasites, développés dans les masses métalliques en mouvement des deux machines, et des frottements, vibrations, etc..., résultant d'un mouvement de rotation très rapide.

Il convient de rechercher la valeur de la force électromotrice de la première machine pour se faire une idée de la perfection que l'on devrait apporter à l'isolement des fils.

Or, sa vitesse étant de 2387 tours, la force électromotrice qui en résulte serait sensiblement le double de celle qui correspond à la vitesse de 1200 tours et que nous avons trouvée être de 3495 volts, soit exactement 6952 volts. C'est une force électromotrice égale à celle de 6440 éléments Daniell.

Il est certain que cette tension exigerait un isolement très soigné, mais qui ne présente, selon moi, aucune difficulté insurmontable, puisque, dans le but de faire sauter les mines, on est parvenu, depuis longtemps déjà, à transmettre, à plusieurs kilomètres, l'étincelle d'une bobine d'induction, dont la tension est bien supérieure à 7000 volts. Je pense avoir exposé, avec suffisamment de détails, la marche à suivre dans des problèmes de ce genre, pour montrer qu'ils ne présentent aucune difficulté et pour mettre le lecteur à même d'apprécier la rigueur et l'extrême simplicité de la méthode que j'ai suivie.

Je ne puis m'empêcher de faire remarquer, en terminant, que la théorie des moteurs électriques est beaucoup plus simple que celle des moteurs thermiques. Les problèmes relatifs à ces derniers conduisent, en effet, à des équations presque toujours inextricables, et qu'on ne peut simplifier qu'en admettant des hypothèses incompatibles avec la réalité. Ainsi on ne peut même pas, dans l'état actuel de la science, exprimer par une équation rigoureuse la loi de détente adiabatique de la vapeur d'eau.

DISTRIBUTION DE L'ÉNERGIE.

THÉORIE GRAPHIQUE DES MACHINES DYNAMO-ÉLECTRIQUES.

La distribution de l'énergie suppose que, un certain nombre d'appareils propres à utiliser l'électricité, qui peuvent être d'ailleurs de nature diverse et de différente puissance, étant mis en relation avec un même générateur, celui-ci est disposé de façon à produire l'énergie nécessaire pour leur marche et à l'envoyer constamment à chacun d'eux; chacun des appareils peut d'ailleurs être arrêté ou mis en action à un instant quelconque, la production électrique devant se conformer constamment à ces divers états.

On voit que dans ces conditions nouvelles la quantité totale d'énergie à produire est constamment variable. Nous savons que cette quantité est représentée par l'expression EI, E étant la force électromotrice du générateur, I l'intensité du courant. C'est donc ce produit qu'il faudra faire varier suivant la demande des appareils récepteurs. On pourrait agir sur les deux facteurs à la fois, mais il est clair que les procédés simples consisteront à agir séparément sur chacun d'eux.

On pourra donc :

1° Laisser I constant en faisant varier E;

2° Laisser E constant en faisant varier I.

Le premier procédé conduira à placer tous les récepteurs sur un même circuit parcouru par un courant dont l'intensité sera I; les appareils seront alors en tension ou autrement dit en série.

Le second conduira à placer les appareils sur des circuits distincts, aboutissant aux deux pôles du générateur dont la différence de potentiel *e* sera constante; les appareils seront alors en dérivation.

Une comparaison fera comprendre d'une façon sensible ces deux modes de distribution.

Supposons qu'il s'agisse d'utiliser une chute d'eau en la divisant en plusieurs roues hydrauliques, ou mieux des appareils à piston, on pourra, si la hauteur est suffisante, les placer l'un au-dessus de l'autre, chacun d'eux recevant la totalité de l'eau, mais n'utilisant qu'une partie de sa hauteur; dans ce cas, si l'on voulait introduire un appareil de plus, on ne devrait pas changer le débit du cours d'eau, mais il serait nécessaire d'accroître la hauteur de chute : les appareils seraient alors en série ou en tension. On pourrait, au contraire, placer les appareils récepteurs l'un à côté de l'autre, chacun d'eux utilisant toute la hauteur de la chute, mais ne recevant qu'une partie de l'eau; en cas d'adjonction, il faudrait alors, sans changer la hauteur de chute, augmenter le débit de la rivière pour faire le service du nouvel appareil; ils sont alors en dérivation.

Revenons à la distribution d'électricité.

Dans le premier système, si le nombre des appareils récepteurs en service vient à varier, l'intensité devant rester constante, malgré des résistances électromotrices introduites dans le circuit, l'intervention d'un régulateur faisant varier le potentiel apparaît d'elle-même comme nécessaire.

Dans le second système, sa nécessité est un peu moins immédiatement visible. Il pourrait sembler en effet qu'en prenant un appareil générateur à force électromotrice

constante E, en vertu de la loi de Ohm, un circuit quelconque de résistance R recevra un courant d'intensité $I = \frac{E}{R}$; si l'on en ajoute un second, pareil, la résistance, composée de deux conducteurs égaux, serait alors réduite à moitié : l'intensité devenant $I' = \frac{E}{\frac{R}{2}}$ serait doublée, et le service du second circuit assuré. Ces déductions sont fausses, parce qu'il n'y est pas tenu compte d'un élément que nous n'avons pas eu jusqu'ici à signaler d'une façon spéciale et qui est la résistance intérieure du générateur. Il est nécessaire actuellement de la mettre en ligne, si on la représente par r, la résistance extérieure étant R, l'expression vraie de l'intensité sera $I = \frac{E}{r + R}$; l'adjonction d'un circuit extérieur semblable au premier donnera $I' = \frac{E}{r + \frac{R}{2}}$; on voit immédiatement que cette expression n'est pas double de la première; le service des deux appareils ne pourra donc être assuré qu'en introduisant, comme dans le premier cas, une régulation faisant varier la force électromotrice E de façon que la différence de potentiel e aux bornes du générateur soit toujours ramenée à la valeur qu'elle avait précédemment et dont la variation de la résistance extérieure tend à l'écarter.

La formule $I = \frac{E}{r + R}$ montre que, si r est très petit relativement à R, on se rapproche d'un appareil dont la résistance serait nulle : la régulation devient alors moins nécessaire; pour certains cas restreints, dans des conditions spéciales, on peut arriver pratiquement à des installations fonctionnant d'une façon suffisante : cela ne constitue pas une solution, et serait absolument inapplicable sur un circuit étendu avec des appareils très différents,

d'autant plus que dans une distribution de quelque importance, le transport à distance devient un élément dont il faut tenir compte; on est alors conduit, comme nous le savons, à employer l'électricité à des tensions assez élevées et, par suite, à grossir la résistance des appareils générateurs, ces deux conditions étant difficilement séparables.

Il faut donc reconnaître que, pour faire la distribution de l'énergie, on doit prévoir un système de régulation qui maintiendra constante l'intensité si les appareils sont placés en série, la différence de potentiel aux points de départ s'ils sont placés en dérivation.

Dans tous les cas, une solution complète de la distribution devra répondre à trois conditions.

1° Tous les appareils récepteurs doivent recevoir chacun leur part d'énergie, fonctionner d'une façon indépendante et sans s'influencer les uns les autres.

2° La régulation nécessaire pour atteindre ce résultat doit s'opérer automatiquement et instantanément, par l'action seule de l'appareil, et sans l'intervention de surveillants ou d'agents.

3° La régulation doit être telle que le générateur ne produise, à chaque instant, que la quantité totale d'électricité nécessaire au service des appareils en action.

Les deux modes de groupement indiqués ci-dessus peuvent être appliqués; néanmoins, la disposition en dérivation est dans la grande majorité des cas préférable : la régulation y est plus facile; de plus, la disposition en série met tous les appareils dans une dépendance réciproque beaucoup plus complète que l'autre système, en sorte qu'une faute en un point du circuit aurait sur l'ensemble une influence beaucoup plus grande.

Les théorèmes qui vont être démontrés permettent d'ailleurs de résoudre les deux cas.

Dans les études que nous allons exposer, on considérera

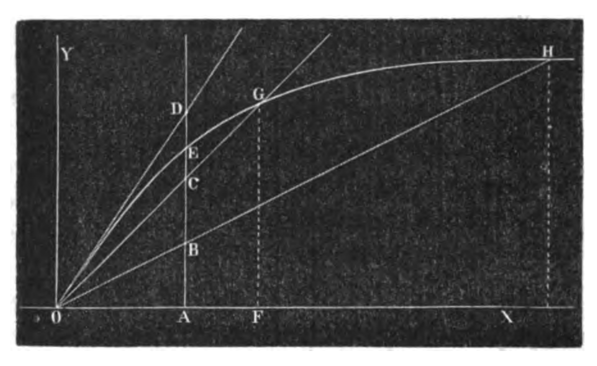
principalement la distribution de la force mécanique, celle-ci étant le but le plus important à atteindre; néanmoins les solutions sont absolument générales.

REPRÉSENTATION GRAPHIQUE DE LA MARCHE DES MACHINES CARACTÉRISTIQUES POUR UNE VITESSE DONNÉE (¹).

Dans une machine à courant continu, supprimons la communication entre le circuit qui entoure les électro-aimants et forme le champ magnétique inducteur d'une part; de l'autre, le conducteur enroulé sur l'anneau ou la bobine mobile et formant le circuit induit. Dans le circuit inducteur lançons, à l'aide d'une source étrangère, des courants d'intensité déterminée, faisons tourner l'anneau induit avec une vitesse déterminée, enfin, pour chaque intensité de courant circulant dans le circuit inducteur, mesurons la force électromotrice produite sur l'induit.

Nous aurons ainsi pour chaque expérience une valeur de E correspondant à une valeur de I. En prenant pour

Fig. 5.



abscisse I et pour ordonnée E, on peut former une courbe (*fig.* 5), que nous appellerons la *caractéristique* de la

(¹) Présenté à l'Académie des Sciences le 16 mai 1881.

machine expérimentée. La forme de cette courbe dépend, en effet, de la construction de la machine, des dimensions et des rapports de ses diverses parties; elle en représente le fonctionnement et caractérise nettement l'appareil. Cette courbe permet d'ailleurs, comme on le verra, de résoudre toutes les questions qui peuvent se poser dans l'emploi d'un appareil de cette nature.

En effet, rétablissons la communication interrompue entre les inducteurs et l'induit, faisons tourner la machine avec la vitesse que nous lui avons donnée pendant les expériences, et prenons l'intensité du courant développé; soit I cette intensité; la machine s'excitant actuellement elle-même, c'est l'intensité I qui anime les électro-aimants et produit le champ magnétique. Or, si nous mesurons dans la figure qui porte la caractéristique l'abscisse OF correspondant à I, nous savons qu'avec ce champ magnétique et la vitesse V la force électromotrice correspondante est égale à FG; ce sera donc celle qui se développera dans le fonctionnement de l'appareil.

On en conclut immédiatement la valeur de la résistance car on déduit de la loi de Ohm $I = \frac{E}{R}$ l'expression $R = \frac{E}{I} = \frac{GF}{OF} = \text{tang GOF}$; la résistance R, totale dans ce système, est donc représentée par la tangente d'un angle.

Si l'on veut l'exprimer numériquement il suffira de prendre sur l'axe des x une longueur OA quelconque, on élèvera en ce point une ordonnée indéfinie, sur laquelle on portera une longueur égale à OA; cette longueur représentera l'ohm, puisqu'elle représente la formule $\frac{E}{I} = 1$ ohm, correspondant à tangente $45^\circ = 1$; elle servira donc à graduer l'ordonnée OD. Si l'on considère un point quelconque H de la caractéristique, la longueur AB, interceptée par la ligne OH, représentera la résistance en ohms.

L'examen de cette courbe conduit à l'explication de plusieurs phénomènes intéressants. La forme sous laquelle nous la donnons est celle qu'elle affecte pour les machines Gramme du type ordinaire à des vitesses moyennes, ainsi que la théorie m'avait amené à le prévoir et comme l'expérience l'a depuis pleinement démontré

Partons d'une valeur moyenne OG de la résistance et faisons-la diminuer : la ligne OG s'abaisse vers OX dans la direction OH ; on voit que la force électromotrice augmente d'abord rapidement, ensuite de moins en moins vite, et finit par devenir stationnaire, la courbe tendant à devenir parallèle à l'axe x ; cela tient à ce que l'aimantation du fer doux des électro-aimants ne croît pas indéfiniment, et qu'il y a un point de saturation, que l'on n'atteint pas effectivement, mais vers lequel on tend, que l'on atteint presque, et qui forme probablement une asymptote de la courbe.

D'autre part, au lieu de diminuer la résistance, augmentons-la ; la ligne OG tournera vers l'axe des y, elle coupera ainsi la courbe de plus en plus près de l'origine, et, pour une position OD, elle deviendra tangente : à ce point il n'y a plus de courant ; c'est le phénomène nommé *désamorcement*, jusqu'ici mal expliqué ; par la caractéristique on voit comment il y a une résistance déterminée pour laquelle l'excitation est nulle et la machine cesse de fonctionner.

CARACTÉRISTIQUE POUR DIFFÉRENTES VITESSES ET DIFFÉRENTS ENROULEMENTS.

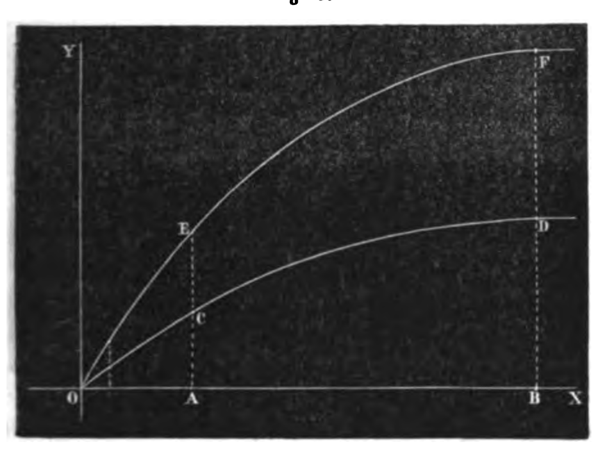
Nous avons établi la caractéristique pour une vitesse de rotation donnée V ; si l'on veut avoir la caractéristique de la même machine pour une autre vitesse V′, il suffira de multiplier les ordonnées par le rapport $\frac{V'}{V}$. En effet, à une

même intensité I correspond un même champ magnétique; les forces électromotrices, avec des vitesses différentes, sont alors proportionnelles aux vitesses respectives, d'après les lois de l'induction. Cette construction donnerait une transformation de la courbe semblable à celle qui est représentée dans la *fig.* 6.

On remarquera que, si au lieu de changer la vitesse de rotation on change l'enroulement de l'anneau, c'est-à-dire si l'on modifie le nombre de tours du fil sur l'anneau, sans rien changer aux autres conditions et spécialement au volume de cet anneau (ce qui s'obtiendrait en mettant plus de tours d'un fil plus fin), la nouvelle caractéristique s'obtiendrait par une transformation analogue; en effet, t étant l'ancien nombre de tours, t_1 le nouveau, la force électromotrice qui, toutes choses égales d'ailleurs, est proportionnelle à la longueur du fil, sera multipliée par le rapport $\frac{t}{t_1}$.

Si nous considérons (*fig.* 6) la caractéristique OCD cor-

Fig. 6.

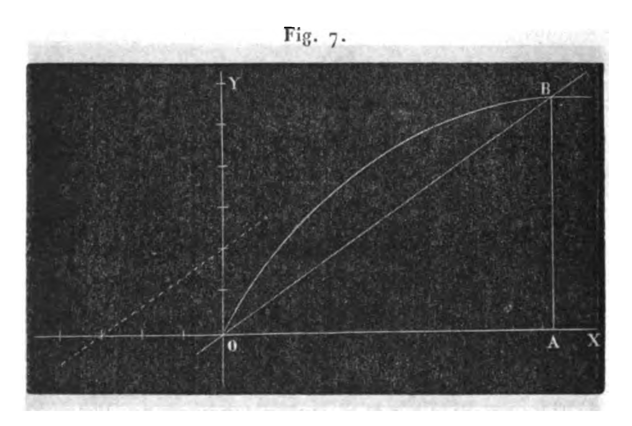


respondant à la vitesse v, et la caractéristique OEF corres-

pondant à la vitesse v_1, les résistances, pour une même intensité OA, seront données par les tangentes des angles COA et EOA ; on peut obtenir directement ces divers éléments, connaissant la première caractéristique, sans qu'il soit nécessaire de construire la seconde courbe.

En effet, cherchons la force électromotrice et l'intensité pour une résistance donnée R, pour une vitesse v_1, la caractéristique étant construite pour la vitesse v; soit K le rapport $\frac{v_1}{v}$, soient E et I la force électromotrice et l'intensité cherchée ; on sait qu'en nommant e la force électromotrice correspondant à la même intensité pour la vitesse v, pour la vitesse v_1 on aura $E = Ke$, d'où il suit $I = \frac{Ke}{R}$ ou encore $\frac{e}{I} = \frac{R}{K}$, c'est-à-dire qu'en construisant sur la caractéristique que nous possédons une résistance $\frac{R}{K}$, elle nous donnera l'intensité I. Pour cela, divisons l'axe des y (*fig.* 7) en parties proportionnelles aux résistances et l'axe des x

Fig. 7.

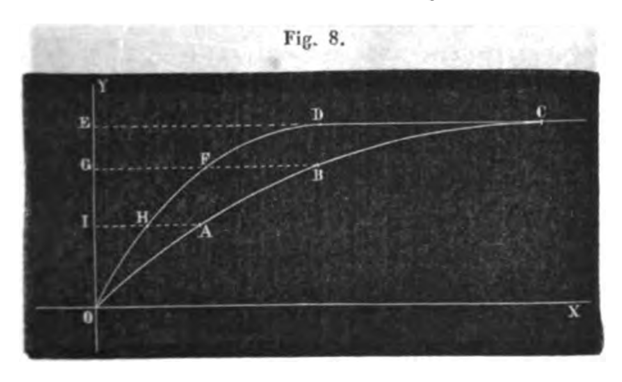


dans le sens négatif en parties proportionnelles aux vitesses, la vitesse primitive étant prise pour unité, l'unité étant la même pour les deux échelles ; mesurons sur l'axe

y la résistance R et prenons sur l'axe des x la grandeur $V_1 \pm Kv$, joignons les points ainsi déterminés; la ligne qui les joint a une inclinaison dont la tangente est $\frac{R}{K}$; menons par l'origine la parallèle OB jusqu'à la rencontre de la caractéristique, la grandeur OA représente I, et l'on aura E en prenant $AB \times K$.

On peut apporter aux machines une autre modification consistant à changer l'enroulement de l'inducteur, bien entendu en maintenant toutes les autres dispositions de l'expérience, y compris le volume de cet inducteur. Soient t le nombre primitif des spires de l'inducteur, t_1 le nombre nouveau. Le volume total étant le même, le nombre des spires peut compenser l'affaiblissement du courant dans chacune d'elles, en sorte qu'on aura la même

Fig. 8.



excitation, le même champ magnétique avec des intensités I et I_1 différentes, pourvu qu'on ait $tI = t_1 I_1$. En sorte que, rien n'étant changé d'ailleurs, une force électromotrice E qui correspondait à une intensité I correspondra actuellement à une intensité $I_1 = I \times \frac{t}{t_1}$: il suffira donc de faire varier les abscisses dans ce même rapport, comme cela est indiqué dans la *fig.* 8, pour obtenir la nouvelle caractéristique.

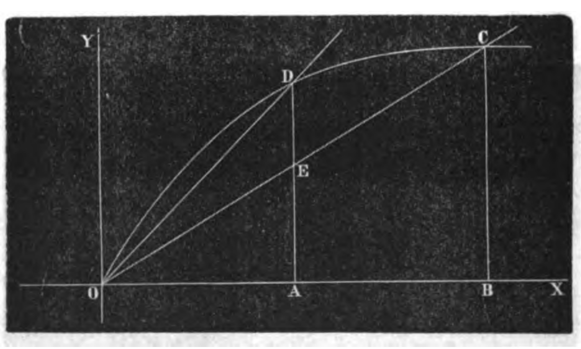
Si la machine avait reçu à la fois les deux modifications, on opérerait successivement dans la caractéristique les deux transformations, ou on tiendrait compte dans le calcul des deux coefficients à introduire.

DIFFÉRENCE DES POTENTIELS EN DEUX POINTS DE CIRCUIT COMPRENANT ENTRE EUX UNE RÉSISTANCE DONNÉE.

Dans un circuit de résistance totale $r + x$, nous voulons savoir quelle est la différence de potentiel e de deux points pris des deux côtés du générateur et comprenant entre eux la résistance r.

Prenons au-dessus de l'axe des x l'angle DOX (*fig.* 9) tel que $\tan \text{DOX} = r + x$, et l'angle COX tel que

Fig. 9.



$\tan \text{COX} = r$; ils représenteront, le premier la résistance totale, le second la résistance comprise entre les points donnés.

On a

$$\text{DA} = \text{OA} \tan \text{DOA} = \text{I}(r + x),$$

$$\text{EA} = \text{OA} \tan \text{COA} = \text{I}\,r,$$

$$\text{DA} - \text{EA} = \text{DE} = \text{I}\,x.$$

Or Ix, d'après la loi de Ohm, est la différence de potentiel entre les deux extrémités du circuit de résistance x, qui

forme le complément du circuit de résistance r; c'est donc la différence e cherchée.

Supposons, comme cas particulier, que COX représente la résistance intérieure de la machine, et que l'on fasse varier la résistance totale, DE représentera la différence de potentiel aux bornes de la machine; elle sera d'abord nulle lorsqne OD coïncidera avec OC; elle ira ensuite en croissant, passera par un maximum pour revenir à zéro, lorsque la machine se désamorcera.

Ce phénomène avait été entrevu; la caractéristique permet d'en voir clairement la marche et la raison d'être.

CARACTÉRISTIQUE AVEC CHAMP MAGNÉTIQUE INITIAL; SES CONSÉQUENCES.

Supposons actuellement que les inducteurs portent deux circuits distincts formés de fils enroulés ensemble l'un à côté de l'autre, de façon que les deux fils voisins soient sensiblement à même distance du noyau de fer doux magnétisé; si deux courants distincts passent dans les deux fils, leurs actions s'ajouteront, et l'excitation sera la même que s'il passait un seul courant égal à la somme des deux courants réels qui circulent.

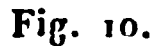
Cela posé, faisons passer dans un de ces circuits inducteurs un courant constant venant d'une source extérieure; la résistance de ce circuit ainsi séparé du circuit général n'aura point à compter dans la résistance totale; au contraire, le deuxième circuit inducteur entrera dans le circuit général et recevra le courant produit par la machine.

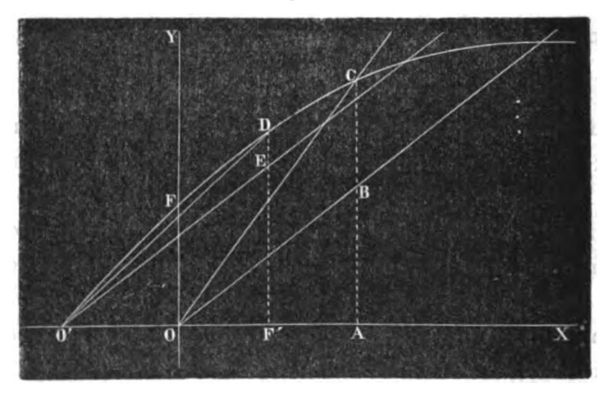
Dans ces conditions nouvelles, que devient la caractéristique?

Il faut remarquer que, dans toutes les études que nous allons exposer, nous supposons qu'on fait usage d'une même vitesse constante : les théorèmes précédents mon-

trent comment il faudrait faire pour appliquer les résultats à d'autres vitesses.

Soit O'FC (*fig.* 10) la caractéristique, obtenue comme nous l'avons fait jusqu'ici. Supposons le circuit inducteur réparé parcouru par un courant d'intensité O'O ; l'autre circuit ne fonctionnant pas encore, la force électromotrice sera OF' ; F' sera le point de départ de la nouvelle caractéristique ; le circuit général entre alors en fonction, et tout se passe comme si un courant égal à la somme de ces deux courants parcourait une seule


Fig. 10.



hélice d'un volume égal à l'ensemble des deux hélices réelles. La caractéristique, à partir de ce point, conserve la forme qu'elle avait ; la modification consiste simplement à reporter l'origine des coordonnées du point O' au point O, la caractéristique partant du point F' ; les résistances se compteront alors à partir du point O.

Une première conséquence s'aperçoit immédiatement ; soit, dans le premier état, c'est-à-dire sans champ magnétique extérieur, EO'X la résistance intérieure de la machine, la différence de potentiel maximum dont on pourra disposer sera représentée par DE et correspondra

à la résistance DO'X. Avec le champ magnétique initial, la résistance intérieure étant BOX = EO'X, la différence de potentiel disponible croîtra beaucoup, comme on le voit par la ligne CB, qui n'est pas encore le maximum et qui est très supérieure à DE.

CARACTÉRISTIQUE RECTILIGNE.

Si l'on examine une caractéristique, on remarque qu'elle commence par une portion dont la courbure est très faible jusqu'au moment où l'on s'approche du point de saturation des électro-aimants. Jusqu'à ce point, la caractéristique peut être très bien assimilée à une ligne droite. En employant des machines pourvues d'électro-aimants de dimensions considérables par rapport à l'induit, on reculera beaucoup le point de saturation et on prolongera cette partie rectiligne; il y aura sans doute lieu d'appliquer ce procédé lorsqu'on réalisera la distribution sur une vaste échelle; mais, dès à présent, et telles qu'elles sont construites, les machines de Gramme, l'expérience l'a prouvé, ont une caractéristique assez rectiligne pour que tous les raisonnements qui vont suivre s'appliquent très bien.

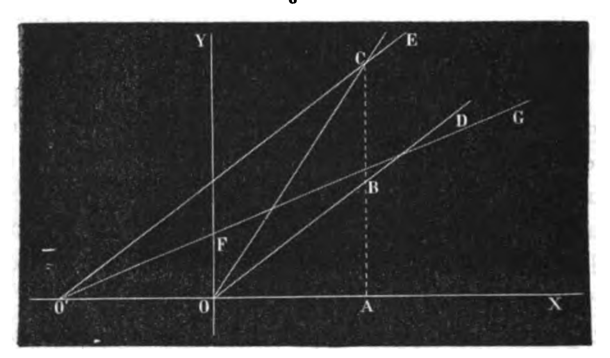
DIFFÉRENCE DES POTENTIELS CONSTANTS.

Si l'on relève pour une vitesse donnée la caractéristique d'une machine, on arrivera à tracer, d'après les considérations précédentes, une ligne droite d'une inclinaison déterminée; si l'on fait varier la vitesse, on devra, ainsi que cela a été dit plus haut, multiplier toutes les ordonnées par un nombre constant, ce qui revient à faire tourner la caractéristique droite d'un certain angle autour de son point de rencontre avec l'axe des x.

Ceci posé, soit O'G (*fig.* 11) la caractéristique d'une machine; en lui adjoignant un champ magnétique exté-

rieur constant, la caractéristique sera représentée par la portion FG de la ligne droite. Soit DOX la résistance intérieure de la machine, les lignes FG et OD se rencontrent généralement, en sorte que la portion des ordonnées comprise entre ces lignes, qui représente, comme on sait, la différence des potentiels aux bornes, est variable.

Fig. 11.



Mais nous possédons le moyen de la rendre constante. Nous pouvons en effet, en modifiant la vitesse, faire tourner la droite O′G autour du point O′; il nous sera donc possible de l'amener à la position O′C, parallèle à OD. Dans ces conditions, la ligne CB, qui représente la différence des potentiels aux bornes, est constante, quelle que soit la résistance totale COX que l'on donne au circuit.

DISTRIBUTION EN DÉRIVATION.

Pour obtenir des circuits en dérivation fonctionnant indépendamment les uns des autres, il suffit, nous le savons, de maintenir aux bornes de la machine une différence de potentiel e constante; chacun des circuits reçoit alors une intensité $i = er$, qui ne dépend que de sa résistance propre r.

Le théorème précédent vient de nous fournir le moyen

d'atteindre ce résultat sans l'introduction de régulateurs mécaniques et par le seul jeu des actions électriques. Remarquons d'ailleurs que l'énergie totale dépensée reste toujours égale à la somme des énergies récupérées; en sorte que cette solution répond d'une façon absolue aux trois conditions posées plus haut.

Elle n'offre aucune difficulté dans la pratique. On commencera par relever à une vitesse connue v la caractéristique de la machine. Le coefficient d'inclinaison de cette ligne est égal à l'accroissement de force électromotrice pour une intensité égale à l'unité. En appelant E_0 la force électromotrice due au courant extérieur constant, il est donc représenté par

$$\frac{E - E_0}{I};$$

soit r la résistance intérieure : si ces deux nombres ne sont pas égaux, on cherchera une vitesse v' telle qu'on ait

$$\frac{v'}{v}\,\frac{E - E_0}{I} = r,$$

d'où

$$v' = \frac{vr}{\dfrac{E - E_0}{I}}.$$

On déterminera d'ailleurs alors l'excitation extérieure suivant la différence de potentiel constante dont on voudra disposer sur le circuit.

Cela fait, on placera sur chacun des pôles de la machine un fil conducteur qui possédera le même potentiel que ce pôle, et, à tous les points où l'on voudra utiliser une portion de l'énergie produite, on joindra ces deux conducteurs par une dérivation de résistance convenable.

On peut également n'employer qu'un seul câble et faire le retour par la terre.

Il est évident qu'en opérant ainsi, surtout si les dérivations sont nombreuses, on ne conservera pas sur toute la longueur des conducteurs polaires la même différence de potentiel : les dérivations successives tendront à diminuer. Il n'y a là aucune difficulté: on est dans le même cas que toutes les distributions possibles, gaz, eau, etc., qui toutes perdent leur charge initiale à mesure qu'elles se dépensent; il suffit qu'on puisse calculer cette perte et savoir en chaque point de quelle pression on dispose; c'est ce que l'on peut connaître avec beaucoup de précision pour l'électricité; cette variation, s'opérant suivant une loi déterminée, n'introduit donc aucun trouble dans le système.

DISTRIBUTION EN SÉRIE.

Ainsi que nous l'avons dit, lorsque les appareils récepteurs sont placés en série, ce n'est plus la différence de potentiel aux bornes du générateur qu'il faut maintenir constante, mais bien l'intensité du courant.

Pour atteindre ce résultat, nous produirons l'excitation des électro-aimants à l'aide d'un courant dérivé du courant principal.

Il faut alors distinguer dans le circuit plusieurs parties.

Soient

I_a le courant total qui se développe dans l'anneau induit;

I_b la portion dérivée du courant qui traverse les inducteurs et produit le champ magnétique;

I_x la portion qui parcourt le circuit extérieur;

a la résistance de l'anneau;

b celle des inducteurs;

x celle du circuit extérieur.

Enfin, soient E la force électromotrice totale et e la différence de potentiel aux points où le circuit inducteur dérivé se sépare du circuit extérieur utile.

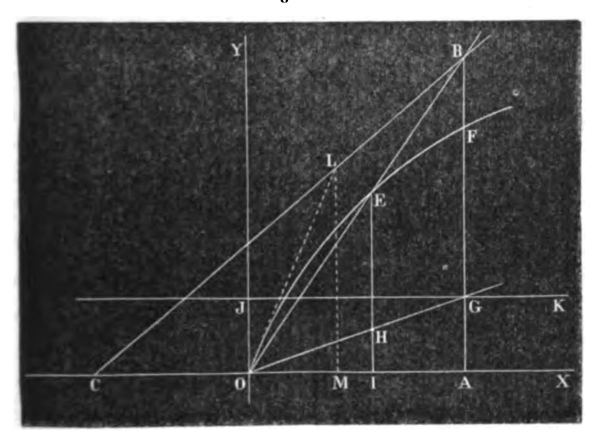
L'intensité I_x est celle qu'il faudra maintenir constante pour distribuer l'énergie à des appareils en série.

Nous avons d'abord

$$I_a = I_b + I_x,$$

qui exprime simplement que le courant total est la somme de ses dérivations.

Fig. 12.



En considérant la différence du potentiel au point de dérivation, on a

$$I_x = \frac{e}{x}$$

et aussi

$$I_b = \frac{e}{b},$$

d'où

$$I_a = \frac{e}{x} + \frac{e}{b}.$$

Mais l'intensité totale I_a a une autre expression; elle est égale à la force électromotrice totale divisée par la résistance totale. Celle-ci s'obtiendra en ajoutant à la résistance a de la partie commune des circuits la résis-

tance formée par l'ensemble des deux branches : celle-ci est égale, d'après une règle connue ([1]), à l'inverse de la somme des inverses des résistances, c'est-à-dire à $\frac{1}{\frac{1}{b}+\frac{1}{x}}$; la résistance totale sera donc $a+\frac{1}{\frac{1}{b}+\frac{1}{x}}$, d'où l'on conclut

$$I_a = \frac{E}{a+\frac{1}{\frac{1}{b}+\frac{1}{x}}}.$$

En égalant les deux expressions de I_a, on a

$$\frac{e}{b}+\frac{e}{x} = \frac{E}{a+\frac{1}{\frac{1}{b}+\frac{1}{x}}},$$

$$e\left(\frac{1}{b}+\frac{1}{x}\right) = \frac{E\left(\frac{1}{b}+\frac{1}{x}\right)}{a\left(\frac{1}{b}+\frac{1}{x}\right)+1},$$

$$e = \frac{E}{a\left(\frac{1}{b}+\frac{1}{x}\right)+1} = \frac{E\,bx}{a(x+b)+bx} = \frac{E\,bx}{(a+b)x+ab};$$

donc

$$\frac{Eb}{e} = \frac{(a+b)x+ab}{x},$$

ou encore

$$\frac{(a+b)x+ab}{x} = \frac{E}{\frac{e}{b}}.$$

([1]) On démontre facilement que, si l'on groupe en dérivation plusieurs fils de résistance r, r^1, r^2,..., la résistance de l'ensemble a pour expression $\frac{1}{\frac{1}{r}+\frac{1}{r^1}+\frac{1}{r^2}+\dots}$.

$\frac{e}{b}$ n'est autre que I_b, et l'on a enfin

$$\frac{(a+b)x+ab}{x}=\frac{E}{I_b}.$$

Ceci posé, soit OEF (*fig.* 12) la caractéristique de la machine; traçons la ligne droite CB dont l'équation soit

$$y=(a+b)x+ab,$$

prenons la longueur OA = X, élevons l'ordonnée du point A jusqu'au point B et tirons OB; cette ligne rencontre la caractéristique en un point E dont nous mènerons l'ordonnée EI. Prenons alors OJ = B et menons la droite JK parallèle à l'axe des X, elle rencontre en G l'ordonnée AB; menons OG, cette droite rencontre en H l'ordonnée EI; la longueur IH ainsi déterminée représentera l'intensité I_x que l'on cherche. En effet les triangles semblables OIE, OAB donnent

$$\frac{EI}{OI}=\frac{AB}{OA}=\frac{y}{x}=\frac{(a+b)x+ab}{x}=\frac{E}{I_b}.$$

D'ailleurs d'après la construction même de la caractéristique, EI est égal à E et OI à I_b; d'autre part, les triangles semblables OIH, OAB donnent

$$\frac{IH}{OI}=\frac{AG}{OA}$$

ou

$$\frac{IH}{I_b}=\frac{b}{x},$$

donc

$$IH=I_b\frac{b}{x}=\frac{e}{b}\times\frac{b}{x}=\frac{e}{x}=I_x,$$

ce qu'il fallait démontrer.

Limite de désamorcement.

Nous possédons ainsi le moyen de représenter graphiquement la quantité I_x qu'il s'agit de rendre constante.

Une construction simple permettra, à l'aide de la caractéristique, de déterminer dans cette disposition nouvelle le point de désamorcement : il suffira de mener OL tangente à la caractéristique à l'origine, jusqu'à la rencontre de la ligne

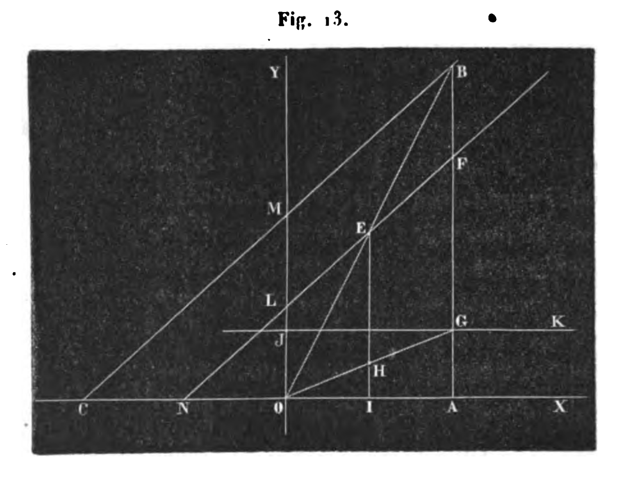
$$y = (a \times b)x + ab,$$

en L, d'abaisser LM ; OM sera la résistance cherchée.

Intensité extérieure constante.

Comme nous l'avons fait précédemment, assimilons la caractéristique à une droite et, à l'aide d'un courant étranger, créons un champ magnétique initial, en sorte

Fig. 13.



que la caractéristique ne passera plus par l'origine et sera représentée par une ligne droite coupant l'axe des y (*fig.* 13).

Construisons la ligne $y = (a + b)x + ab$ qui est définie par les données de construction de la machine. Par le procédé que nous avons donné ci-dessus, on peut déterminer une vitesse de la machine telle que sa caractéristique soit parallèle à la droite $y = (a + b)x + ab$.

Le résultat obtenu est représenté dans la *fig.* 13.

CB est la ligne $y = (a + b)x + ab$, NF est la caractéristique rendue parallèle. Cherchons l'intensité pour une résistance extérieure connue x; nous prendrons OJ égal à b, nous menons la ligne JK parallèle à l'axe des x. Prenons $OA = x$, élevons l'ordonnée BA jusqu'à la droite CB, au point B joignons OB : cette droite rencontre la caractéristique en E; abaissons EI, joignons OG : d'après ce que nous venons de démontrer, $IH = I_x$.

Or on a, dans les triangles semblables,

$$\frac{IH}{AG} = \frac{CI}{AF} = \frac{OE}{OB} = \frac{OL}{OM};$$

or le dernier rapport est constant : donc

$$\frac{I_x}{b} = \alpha,$$

$$I_x = \alpha b,$$

valeur constante.

Le procédé employé pour déterminer la vitesse que doit avoir la machine pour que la caractéristique ait l'inclinaison voulue est analogue à celui que nous avons déjà mis en œuvre; dans le cas actuel, il s'applique de la façon suivante :

La droite qui détermine l'inclinaison à obtenir ayant pour équation $y = (a + b)x + ab$, son coefficient d'inclinaison est $-(a + b)$. Celui de l'ancienne caractéristique obtenue avec la vitesse V et le courant I étant

$$\frac{E - F_0}{I},$$

ainsi que nous l'avons déjà expliqué, il faudra chercher une vitesse V' telle que l'on ait

$$\frac{V'}{V}\frac{E - E_0}{I} = -(a + b);$$

donc

$$V' = \frac{-(a + b)}{\frac{E - E_0}{I}};$$

or, remarquons que $-(a + b)$ n'est autre chose que la résistance totale, dans le cas où les inducteurs et l'induit seraient réunis en un seul circuit, comme dans la disposition ordinaire. C'est ce que nous avons nommé R dans les théorèmes précédents. Nous arrivons à conclure que, dans les deux cas, qu'il s'agisse de maintenir constante la différence de potentiel ou l'intensité du courant, la vitesse que doit recevoir la machine est la même : la différence réside dans le mode d'accouplement des circuits inducteurs et induit; le même appareil pourrait donc fournir les deux résultats par le seul jeu d'un commutateur.

CONCLUSION GÉNÉRALE.

L'ensemble des théorèmes qui viennent d'être exposés comprend l'étude complète du transport et de la distribution de l'énergie par l'électricité; ils éclaircissent ces questions discutées, et en donnent des solutions rigoureuses et simples.

De leur application ressort un système complet dont l'expérience a été faite dans des proportions jusqu'ici restreintes, mais suffisantes néanmoins pour confirmer matériellement la vérité des principes. Des expériences complètes et sur une grande échelle seront réalisées prochainement, et achèveront de mettre en lumière la valeur pratique des procédés.

Un certain nombre de questions spéciales devront naturellement être résolues dans le cours de cette réalisation ; beaucoup d'entre elles ont déjà été attaquées. Les procédés graphiques qui viennent d'être exposés permettent de les résoudre. On peut, par exemple, à l'aide de la caractéristique, examiner la relation de deux machines employées, l'une comme générateur, l'autre comme récepteur, et tous les problèmes de ce genre. Pour le dire en passant, ces procédés ont même une généralité plus grande, et l'on peut, par leur moyen, faire l'étude des appareils générateurs quelconques, tels que les piles, et retrouver les lois de leur fonctionnement.

Outre les questions plus particulièrement théoriques, on s'est préoccupé des moyens pratiques, et l'on a d'avance prévu l'emploi de certains organes accessoires. Parmi eux on doit compter les accumulateurs; j'ai indiqué depuis longtemps leur utilité probable dans une distribution ; je préciserai le rôle qu'ils doivent y jouer et les fonctions spéciales que cet organe est appelé à remplir.

Je ne me dissimule en aucune façon les obstacles qui se présenteront et qui ne peuvent être prévus, mais je sais que les difficultés de ce genre sont certainement vaincues lorsque l'on s'appuie sur le développement de principes solidement établis ; la rigueur géométrique des démonstrations exposées ci-dessus permet d'être certain que les bases sur lesquelles repose le système qui va être appliqué sont d'une sécurité mathématique ; une expérience très prochaine en donnera bientôt la preuve matérielle.

DÉTERMINATION DE LA PARALLAXE DU SOLEIL.

APPROXIMATION AVEC LAQUELLE ON L'OBTIENT PAR L'EMPLOI DE DIVERSES MÉTHODES (¹);

PAR M. W. HARKNESS.

Traduit de l'anglais par M. A. BOUQUET DE LA GRYE.

L'objet de ce Mémoire est de comparer les méthodes diverses qui ont été employées pour la détermination de la parallaxe solaire et de montrer que des mesures faites sur des épreuves photographiques, telles que celles obtenues dans les diverses stations américaines de 1874, conduisent à des valeurs qui peuvent être classées parmi les plus précises que l'on connaisse. On ne saurait donc négliger l'emploi d'un tel procédé dans les observations du prochain transit.

Les notations suivantes vont être employées dans les formules exposées dans le cours de ce Mémoire :

a, distance moyenne de la Terre au Soleil;
a_1, distance de la Terre au Soleil, satisfaisant à la troisième loi de Kepler;
a_2, distance moyenne de la Terre à la Lune;
c, constante égale à $\frac{\rho_1}{\rho}$;
E, masse de la Terre;

(¹) Mémoire publié dans *The American journal of Science*, vol. XXII, novembre 1881. Les parties essentielles ont été lues en août 1881 à Cincinnati, devant l'Association américaine pour l'avancement des Sciences.

e, excentricité de l'orbite lunaire;
e_1, excentricité de l'orbite terrestre;
G, gravité à la surface de la Terre;
K, constante de Gauss relative au système solaire;
L, constante de l'inégalité luni-solaire;
l, longueur du pendule simple;
M, masse de la Lune;
m, rapport des moyens mouvements du Soleil et de la Lune = 0,0748013;
P, constante de la parallaxe lunaire = 3422″,7;
P_1, valeur de cette constante satisfaisant à la troisième loi de Kepler;
p, constante de la parallaxe solaire;
Q, inégalité parallactique de la Lune;
S, masse du Soleil;
s', latitude géocentrique de la Lune;
T, longueur de l'année sidérale exprimée en secondes de temps moyen = 31 558 149ˢ;
T_1, longueur du mois sidéral exprimée en secondes de temps moyen = 2 360 591ˢ,8;
t, temps;
V, vitesse de la lumière;
α, constante de l'aberration;
γ, constante de Delaunay, dont la valeur approximative est sin $\frac{1}{2}$ (inclinaison du plan de l'orbite lunaire sur l'écliptique) et dont la valeur exacte est 0,04488663 DTL (t. II, p. 802);
θ, temps employé par la lumière pour traverser le rayon moyen de l'orbite terrestre;
μ, mouvement du nœud lunaire par rapport à la ligne des équinoxes, en 365ʲ $\frac{1}{4}$;
υ, longitude héliocentrique de la Terre;
υ', longitude géocentrique de la Lune;
ρ, rayon équatorial de la Terre;
ρ_1, rayon terrestre à la latitude φ;

φ, latitude géocentrique;
Ψ, précession luni-solaire;
Ω, constante de la nutation.

Les diverses autorités citées seront désignées par les abréviations suivantes :

MAc, Mémoires de l'Académie des Sciences de Paris;
HAc, Histoire de l'Académie des Sciences de Paris;
CRH, Comptes rendus hebdomadaires de l'Académie des Sciences de Paris;
PTr, Philosophical transactions of the Royal Society of London;
ANn, Astronomische Nachrichten;
MAS, Memoirs of the Royal Astronomical Society London;
MNt, Monthly Notices of the Royal Astronomical Society London;
OPM, Annales de l'Observatoire impérial de Paris. Mémoires;
WOb, Astronomical and Meteorological observations made at the United States Naval Observatory Washington;
PTL, Théorie du mouvement de la Lune, par Jean Plana. Turin, 1832, 3 vol. in-4°;
DTL, Théorie du mouvement de la Lune, par Ch. Delaunay. Paris, 1860-67, 2 vol. in-4°.

Les méthodes de détermination de la parallaxe solaire peuvent se ranger dans les classes suivantes :

I. Méthodes trigonométriques;
II. Méthodes basées sur la gravitation;
III. Méthodes photo-tachymétriques.

Nous allons les examiner successivement.

MÉTHODES TRIGONOMÉTRIQUES.

Les observations de la planète Mars, lorsqu'elle se trouve en opposition avec le Soleil et à la plus courte distance de la Terre, servent de base à l'une des plus anciennes méthodes de détermination de la parallaxe solaire.

Il y a deux manières de faire les observations :

On peut observer la planète lorsqu'elle passe au méridien ou qu'elle en est proche, dans deux stations situées, l'une dans l'hémisphère nord, l'autre dans l'hémisphère sud, ou bien faire dans une seule station des observations après le lever et avant le coucher de l'astre.

On peut appeler le premier procédé *méthode méridienne*, le second *méthode diurne*.

Dans la méthode méridienne, les observations sont faites, soit avec une lunette méridienne, soit avec une lunette équatoriale munie d'un micromètre.

Dans la méthode diurne on peut se servir, soit d'un équatorial, soit d'un héliomètre.

Les valeurs de la parallaxe solaire les plus dignes d'être citées, résultant de l'emploi de la première méthode, sont les suivantes :

1672.	J.-D. Cassini (MAc, VIII, 114)	9",5
1751.	Lacaille (*Éphémérides des mouvements célestes depuis* 1765 *jusqu'en* 1774. Paris, Introd., p. 1)	10,38
1835.	Henderson (MAS, VIII, 103)	9,028
1856.	Gillis and Gould (U. S. Ast. ex. to the south hemisphere, t. III, p. cclxxxviii)	8,495
1863.	Winnecke (ANn, Bd. LIX, S. 264)	8,964
1865.	E. J. Stone (MAS, vol. XXXIII, p. 97) ...	8,943
1865.	A. Hall (WOb, 1863, App., p. lxiv)	8,842
1867.	Newcomb (WOb, 1865, App. II, p. 22) ..	8,855
1879.	Downing (ANn, Bd. XCVI, S. 127)	8,960

Les résultats suivants appartiennent à la méthode diurne.

1672.	J.-D. Cassini (MAc, VIII, 107)	10″,2
1672.	Flamsteed (PTr, 1672, p. 5118)	10,0
1719.	Bradley and Pound (*Gehler's physikalisches Wörterbuch*, VIII, 822)	10,5
1857.	W.-C. Bond (Gould, *Ast. Journ.*, v. 53)...	8,605
1877.	Maxwell Hall (MAS, vol. XLIV, p. 121)....	8,789
1879.	Gill (MNt, 1879, vol. XXXIX, p. 437) ...	8,78

Plusieurs astronomes ont pensé que la parallaxe solaire pourrait être exactement obtenue, au moyen d'observations faites sur des astéroïdes (en raison de leur proximité et de la petitesse de leur diamètre bien défini), en se servant d'ailleurs de la méthode employée pour la planète Mars.

Voici, aussi complètement que je puis les donner, les essais faits dans cette direction.

1875.	Gall, au moyen de la planète Flora (ANn, Bd. LXXXV, S. 267)	8″,879
1877.	Lindsay and Gill, au moyen de Junon (*Dunecht observatory publications*, vol. II, p. 211)	8″,765

La même méthode a été appliquée à Mercure et à Vénus, mais il y a de grandes difficultés à obtenir de bons résultats au moyen de ces planètes.

Passage de Vénus sur le Soleil.

Depuis une date relativement récente les astronomes ont pensé que le passage de Vénus sur le Soleil devait fournir le moyen le plus exact pour déterminer la parallaxe solaire.

Les observations de ces passages ont donné lieu à trois méthodes :

1° On note dans la première les moments des contacts à l'entrée et à la sortie;

2° On observe dans la deuxième la position de Vénus sur le disque du Soleil avec un héliomètre.

3° On mesure enfin dans la troisième méthode la position de Vénus sur le Soleil, en se servant d'épreuves photographiques prises durant le passage.

Observations de contact. — Les résultats suivants ont été obtenus par divers astronomes lors des passages de Vénus de 1761, 1769 et de 1874.

Passage de 1761.

1763.	Hornsby (PTr, 1763, p. 494)	9″,73
1763.	Short (PTr, 1763, p. 340)	8,56
1765.	Pingré (HAc, 1765, p. 32)	10,10
1767.	Planman (PTr, 1768, p. 127)	8,49

Passage de 1769.

1770.	Euler (*Novi commentarii Ac. Sc. petropol.*, t. XIV)	8,8
1771.	Hornsby (PTr, 1771, p. 579)	8,78
1771.	Lalande (HAc, 1771, p. 798)	8,62
1771.	Maskelyne	8,723
1772.	Lexell	8,63
1772.	Pingré (HAc, 1772, p. 419)	8,80
1772.	Planman	8,43
1814.	Delambre (*Astronomie théorique et pratique*, t. I, p. xliv)	8,552
	Du Séjour (*Traité analytique des mouvements apparents des corps célestes*, t. I, p. 451-491)	8,85
1832.	Ferrer (MAS, t. V, p. 286)	8,58
1865.	Powalsky (*Connaiss. des Temps*, 1867. *Additions*, p. 22)	8,832
1868.	E. J. Stone (MNt, vol. XXVIII, p. 264) ..	8,91

Passages de 1761 *et de* 1769.

1835.	Encke (*Abhand. der Akad. zu Berlin*, 1835, *Math. Kl.*, S. 309)	8,571

Passage de 1874.

1877. Airy (*The Observatory*, 1877, vol. I, p. 149) 8",760
1078. Tupman (MNt, 1878, vol. XXXVIII, p. 455) 8,846

Les grandes différences entre les résultats obtenus par divers astronomes, en partant des observations d'un même passage, sont dues à ce que les instants des contacts sont eux-mêmes incertains. Plusieurs observateurs notent deux ou trois contacts, correspondant chacun à une phase de ce phénomène qu'ils essayent ensuite de décrire, et les parallaxes dépendent jusqu'à un certain point de l'interprétation donnée à ces descriptions.

Les contacts intérieurs amènent à de meilleurs résultats que les contacts extérieurs; mais, dans les deux cas, l'erreur probable reste grande.

Je trouve que sur soixante et une observations des contacts intérieurs du passage de décembre 1874, discutées par le colonel Tupman (MNt, 1878, vol. XXXVIII, 20 observations citées page 450, et 41 p. 453) l'erreur probable du temps du contact observé est de $\pm 4^s,59$, ce qui correspond à une erreur de $0'',15$ sur la distance des centres de Vénus et du Soleil.

Les erreurs de 20^s et 30^s sur le moment des contacts ne sont pas rares.

Observations héliométriques. — Peu d'instruments de cette espèce ont été employés en 1874, et je crois qu'il n'a rien été publié qui puisse montrer l'approximation avec laquelle on peut, par ces mesures, obtenir la parallaxe solaire.

Observations photographiques. — On s'est servi, dans l'observation du dernier passage de Vénus, de plusieurs espèces de photo-héliographes, construits sur des principes très différents.

Je ne m'occuperai ici que des résultats obtenus par le

genre d'appareil employé par les missions des États-Unis.

Comme les mesures et les calculs de ces résultats ne sont pas encore terminés, il m'est impossible d'indiquer exactement le degré d'approximation qui sera fourni par les photographies; mais, heureusement, les instruments employés en décembre 1874 pour observer le passage de Vénus à Kerguelen, Hobert Town et Pékin servirent, en mai 1878, à donner le passage de Mercure à Cambridge (Mass.), à Washington (D. C.), à Ann Arbor (Mich.), et ces dernières observations ont été complètement réduites. Le contre-amiral John Rodgers, superintendant de l'Observatoire naval, m'ayant obligeamment autorisé à me servir des résultats, je les donne ci-dessous.

Le nombre des épreuves mesurées s'est élevé à 119, dont 25 obtenues à Cambridge, 30 à Washington et 64 à Ann Arbor.

Chaque épreuve a été étudiée par deux personnes.

Les erreurs sont de quatre espèces, savoir : erreurs systématiques ou accidentelles de la mesure de l'image; et erreurs constantes ou accidentelles particulières à chaque station.

Chaque épreuve ayant été mesurée deux fois, si les chiffres obtenus pour la position de Mercure sur le disque du Soleil par le premier observateur sont soustraits de ceux donnés par la seconde mesure, la moyenne de tous les résidus représentera l'erreur constante due à l'équation personnelle de celui qui effectue la mesure.

Ces erreurs sont :

	Altitude.	Azimut.
Cambridge..........	— 0,10	— 0,08
Washington........	— 0,09	+ 0,08
Ann Arbor.........	+ 0,15	— 0,02

On voit que la moyenne des erreurs des trois stations est à peu près nulle.

Si la moyenne des lectures faites par deux observateurs est acceptée comme bonne, l'erreur probable de la position de Mercure sur le disque du Soleil, déterminée par une série simple faite par un seul observateur, devient:

	Altitude.	Azimut.
	"	"
Cambridge.........	± 0,18	± 0,20
Washington	± 0,19	± 0,18
Ann Arbor	± 0,24	± 0,28

L'erreur probable de la mesure est comprise dans un cercle dont le rayon est de 0",21.

Les corrections trouvées à chaque station pour les Tables de Mercure de Le Verrier, telles qu'elles sont présentées par le *Nautical Almanac* de 1878, sont les suivantes :

	Æ.	N. P. D.
	s	"
Cambridge	+ 0,079	− 0,22
Washington.......	+ 0,105	− 0,12
Ann Arbor	+ 0,083	+ 0,47

La correction de la distance polaire nord, accusée par les photographies de Ann Arbor, paraît affectée d'une erreur systématique, mais il est douteux que l'on puisse la découvrir; aucun détail sur ce point n'a été envoyé à l'Observatoire naval par le professeur Watson, mort depuis 1878.

L'erreur probable de la position de Mercure, dépendant de deux séries de lectures faites sur une seule photographie, est

	Æ.	N.P.D.
	"	"
Cambridge......	± 0,570	± 0,562
Washington......	± 0,655	± 0,579
Ann Arbor......	± 0,436	± 0,514

(L'erreur probable en ascension droite a été réduite en arcs).

Nous pouvons inférer de la moyenne de toutes les stations que l'erreur probable de la position de la planète sur le ciel la fait contenir dans un cercle dont le rayon est 0",553.

Pour montrer encore plus clairement le degré d'exactitude donné par la méthode photographique, je joins ici une Table qui comprend toutes les épreuves, et montre le nombre des résidus en Æ et en D.P.N. qui tombent entre 0" et 0",2, entre 0",2 et 0",5, etc.

En mettant sous forme de Table les résidus d'ascension droite, il est compris que 0",2 = 0^s,01, 0",5 = 0^s,03, 1",0 = 0^s,07, 1",5 = 0^s,10, 2",0 = 0^s,13.

	Cambridge.		Washington.		Ann Arbor.	
Limites.	Æ.	D.P.N.	Æ.	D.P.N.	Æ.	D.P.N.
De 0" à 0",2......	3	5	3	7	11	11
0,2 à 0,5......	5	6	5	6	16	14
0,5 à 1,0......	10	7	11	10	29	27
1,0 à 1,5......	5	4	8	3	5	7
1,5 à 2,0......	0	2	2	1	3	5
2 et au-dessus...	2	1	1	3	0	0

THÉORIE DES MÉTHODES PAR LA GRAVITATION.

Nous entamons l'exposé des méthodes se basant sur la gravitation en donnant une expression de la parallaxe solaire en fonction de la masse de la Terre.

Si l est la longueur du pendule qui fait une oscillation en t secondes de temps moyen, l'intensité de la pesanteur est exprimée par la formule

$$G = \frac{\pi^2 l}{t^2}.$$

L'attraction terrestre en un point de la surface dont la

latitude géocentrique est φ est donnée par

$$\frac{K^2 E}{\rho_1^2}. \tag{2}$$

L'intensité de la pesanteur observée est égale à la gravité moins l'élément provenant de la force centrifuge.

A l'équateur, la force centrifuge est $\frac{G}{289,24}$, et, en tout autre point dont la latitude est φ, elle devient $\frac{G\cos\varphi}{289,24}$.

La portion de cette force agissant dans la direction de la verticale est $\frac{G\cos^2\varphi}{289,24}$.

En égalisant la force attractive terrestre à la force de la gravité, augmentée de la force centrifuge, nous avons

$$\frac{K^2 E}{\rho_1^2} = G\left(1 + \frac{\cos^2\varphi}{289,24}\right), \tag{3}$$

d'où, au moyen de l'équation (1), on a

$$\frac{K^2}{\pi^2} = \frac{\rho_1^2 l}{t^2 E}\left(1 + \frac{\cos^2\varphi}{289,24}\right). \tag{4}$$

Si T est la longueur de l'année sidérale exprimée en secondes de temps moyen, et a_1 la valeur du demi-grand axe de l'orbite de la Terre qui satisfait à la troisième loi de Kepler, nous avons

$$T^2 = \frac{4\pi^2 a_1^3}{K^2(S+E)}. \tag{5}$$

Le Verrier a montré que $a = 1,000141\,a_1$ (OPM, II, 60, et IV, 103).

En substituant cette valeur dans l'équation (5) et transposant, on a

$$\frac{K^2}{\pi^2} = \frac{4a^3}{T^2(S+E)(1,000141)^3}. \tag{6}$$

En éliminant maintenant K et π entre les équations (4) et (6) et en disposant les termes, on a

$$(7)\qquad \frac{S+E}{E} = \frac{4t^2a^3}{lT^2\rho_1^2(1,000141)^3\left(1+\frac{\cos^2\varphi}{289,24}\right)}.$$

Par suite du renflement équatorial, les points de la surface de la Terre dont le sinus de la latitude géocentrique égale $\sqrt{\frac{1}{3}}$ se trouvant être les seuls pour lesquels le pendule oscille comme si la masse de la Terre était concentrée à son centre, nous faisons $\sin^2\varphi = \frac{1}{3}$, et par suite $\cos^2\varphi = \frac{2}{3}$. Nous avons également $\rho_1 = c\rho$ et $\rho = a\sin p$; substituant ces valeurs dans l'équation (7), elle devient

$$(8)\qquad \frac{S+E}{E} = \frac{4t^2\rho}{lT^2c^2\sin^3 p(1,000141)^3\left(\frac{434,86}{433,86}\right)}.$$

L'équation $\sin^2\varphi = \frac{1}{3}$ conduit à $\varphi = 35°15'52''$; en lui ajoutant l'angle de la verticale $10'51''$, la latitude géographique devient $35°26',43$, et la valeur correspondante de $\log c$ est 9,999515. Si nous faisons $t = 1^s$, la valeur de l pour la latitude de $35°26'43''$ est $0^m,9992732$ (Everett, *Units and physical constants*, p. 21).

Substituant ces valeurs, ainsi que celles de $T = 31558149^s$ de temps solaire moyen, de $\rho = 6378390^m$ dans l'équation (8), elle devient

$$(9)\qquad p^3\left(\frac{S+E}{E}\right) = 226350000$$

ou

$$(10)\qquad p = 609,434\sqrt[3]{\frac{S+E}{E}},$$

expression dans laquelle p est exprimé en secondes d'arc.

En ce qui concerne les équations (9) et (10), le lecteur peut faire une comparaison avec les résultats donnés dans le mémoire de Hansen sur la parallaxe du Soleil, obtenue en se basant sur la théorie de la Lune (MNt, 1864, vol. XXIV, p. 11 : *Darlegung der theorischen Berechnung der in den Mondtafeln angewandten Störungen,* von P.-A. Hansen, zweite Abhandlung, S. 271), et avec ceux du Mémoire de Stone sur la valeur de la parallaxe déduite de l'inégalité parallactique du mouvement de la Terre (MNt, 1868, vol. XXVIII, p. 23; Le Verrier, CRH, 1872, t. LXXV, p. 166, et MNt, 1872, vol. XXXII, p. 322).

L'équation de l'inégalité parallactique du mouvement de la Lune déduite par Newcomb des théories de Plana et de Delaunay est

$$(11) \qquad Q = 0{,}24123\,\frac{1-M}{1+M} \times \frac{p}{\sin P\left(1-\frac{1}{6}m^2\right)};$$

en substituant dans cette équation les valeurs numériques de P et de m, et en transposant, on a

$$(12) \qquad p = (8{,}837088)\,Q\,\frac{1+M}{1-M},$$

équation où p serait connu si l'on avait Q et M.

(La quantité entre parenthèses est le logarithme du nombre qu'elle représente.)

En ce qui regarde les équations (11) et (12), le lecteur peut comparer les résultats consignés dans PTL, tome III, page 13; DTL, tome II, page 847, équation (342); WOb, 1865, Appendice II, page 24; MNt, 1880, tome XL, page 468.

L'équation du mouvement de la Terre par rapport au centre de gravité commun est (OPM, t. IV, page 47)

$$(13) \qquad dv = -\frac{M}{E+M} \times \frac{\sin p'}{\sin P'} \times \cos s' \sin(v'-v),$$

dans laquelle p' et P' sont les valeurs actuelles des parallaxes lunaires et solaires pour l'instant où l'on recherche dv.

Pour une lunaison donnée, dv est évidemment maximum lorsque $\sin(v' - v) = 1$, ce qui arrive lorsque les longitudes du Soleil et de la Lune diffèrent de 90°.

Si maintenant nous avons une longue série de valeurs observées de dv embrassant plusieurs révolutions complètes du nœud de la Lune, dv aura pris toutes les valeurs possibles, et la moyenne de ces valeurs sera la constante de l'inégalité lunaire; p' aura pris toutes les valeurs qu'il peut avoir, et leur moyenne sera la constante de la parallaxe solaire, et enfin la Lune aura passé par toutes les latitudes dont la moyenne sera o.

En ce qui concerne P', le cas sera quelque peu différent.

P' sera égal à la constante de la parallaxe lunaire, plus une série de termes multipliés par des facteurs dépendant de l'anomalie moyenne du Soleil, de l'anomalie moyenne de la Lune, de la distance moyenne de la Lune à son nœud ascendant, et de la différence des longitudes moyennes du Soleil et de la Lune.

Tous ces termes, en exceptant ceux qui contiennent la différence des longitudes moyennes, prendront toutes les valeurs possibles, et s'évanouiront dans la moyenne.

La moyenne de toutes les valeurs de P' sera P + des termes dépendant de la différence des longitudes moyennes du Soleil et de la Lune. (Strictement, ce serait la différence des longitudes vraies du Soleil et de la Lune.)

Revenant maintenant au second Volume de la théorie de la Lune de Delaunay, nous y trouvons que le seul terme de cette espèce contenu dans la parallaxe lunaire est celui numéroté (27), page 917, et sa valeur est $28'', 1788 \cos 2D$.

Comme nous avons supposé que toutes nos observations de dv ont été faites lorsque $D = 90°$, la valeur de ce terme

est — 28″, 18, et la valeur moyenne de

$$P' = P - 28''18 = 3394,52.$$

Substituant cette valeur moyenne dans l'équation (13) et simplifiant les termes, on a

$$(14) \qquad p = 0,0164564\,L\left(\frac{E+M}{M}\right).$$

Le lecteur peut consulter, en ce qui regarde cette équation, Le Verrier, OPM, tome IV, page 100; Newcomb, WOb, 1865, Appendice II, page 28; E.-J. Stone, MNt, 1868, volume XXVIII, page 24.

MASSE DE LA LUNE.

Avant d'obtenir la parallaxe solaire au moyen des équations (12) et (14), il est nécessaire de connaître la masse de la Lune.

Considérons les différents moyens qui peuvent être employés pour la détermination de cette valeur.

Le premier essai dans ce sens a été fait par Newton en 1687, au moyen des marées.

Depuis cette époque, d'autres observateurs ont employé la même méthode, mais les difficultés théoriques et pratiques, inhérentes à ces observations, ont rendu les résultats si discordants qu'ils inspirent peu de confiance. Le plus exact d'entre eux est probablement celui qui est dû à M.W. Ferrel, du Coast-Survey des États-Unis, qui trouva, au moyen des marées de Brest, que la masse de la Lune était de $\frac{1}{77,14}$ et de $\frac{1}{78,64}$ au moyen des marées de Boston. Le chiffre le plus probable étant $\frac{1}{77,5}$ (*Journal Franklin Inst.*, 1871, t. LXI, p. 366).

En 1755, d'Alembert détermina la masse de la Lune au moyen des phénomènes de la nutation et de la précession,

mais on rencontre encore de grandes difficultés pour obtenir par ce moyen un résultat très exact.

L'essai le plus récent a été fait par M. E.-J. Stone (MNt, 1868, t. XXVIII, p. 43), qui considère que les équations à employer sont exactement celles du troisième ordre de la théorie lunaire. Les voici avec quelques changements dans la notation :

$$(15)\quad \begin{cases} \varepsilon = \dfrac{Ma^3}{Sa_2^3}, \\ \Psi = A\varkappa + B\varkappa\varepsilon, \\ \Omega = C\varkappa\varepsilon. \end{cases}$$

$$(16)\quad \begin{cases} A = 1 + \dfrac{3e_1^2}{2}, \\ B = 1 + \dfrac{3e^2}{2} - 6\gamma^2, \\ C = \dfrac{2\gamma}{\mu}\left(1 + \dfrac{3e^2}{2} - \dfrac{5\gamma^2}{2}\right). \end{cases}$$

En éliminant $\varkappa$ et ε des équations (15), et en introduisant les sinus des parallaxes à la place des moyennes distances, on obtient

$$(17)\qquad M = \frac{\sin^3 p\, A\Omega S}{\sin^3 P(C\Psi - B\Omega)},$$

équation qui devient

$$(18)\qquad M = \frac{[2,4115o5]\, A\Omega}{\sin^3 P(C\Psi - B\Omega)},$$

en substituant la valeur de $S\sin^3 p$ de l'équation (9). (Le nombre entre parenthèses est le logarithme de celui qu'il représente. On doit soustraire 10 de sa caractéristique.)

Nous prendrons

$$\gamma = 0{,}04488663,$$
$$e = 0{,}0548993,$$
$$e_1 = 0{,}0167711,$$
$$\mu = -19^\circ 21' 20'' = -0{,}337818 \text{ du rayon},$$
$$P = 3422'',7.$$

La valeur donnée ici pour e est celle dont se sert Delaunay (DTL, t. II, p. 802).

La valeur de P est celle provenant des observations de Greenwich et du Cap de Bonne-Espérance, calculées par Breen (MAS, 1864, t. XXXII, p. 137) et E.-J. Stone (MAS, 1866, t. XXXIV, p. 16).

En subsistant ces valeurs dans (16) et (18), la dernière équation devient

$$(19) \qquad \frac{1}{\mu} = 47{,}0243\,\frac{\Psi}{\Omega} - 175{,}705.$$

En ce qui concerne les équations (18) et (19), le lecteur peut consulter PTL, t. III, p. 25, 29; Le Verrier OPM, t. IV, p. 101; Serret, OPM, t. V, p. 324; Newcomb WOb, 1865, App. II, p. 28.

Delambre paraît avoir tiré, dès 1795, la valeur de la masse de la Lune des inégalités lunaires du mouvement de la Terre.

Elle est comprise effectivement dans l'équation (14); mais, comme nous nous proposons d'employer cette équation pour déterminer la parallaxe solaire, nous ne pouvons l'utiliser pour déterminer la masse de la Lune.

Il existe une autre méthode pour déterminer la masse de la Lune; elle consiste à comparer la chute des corps pesants à la surface de la Terre au mouvement de la Lune dans son orbite.

L'équation donnant cette comparaison sera semblable à l'équation (8), sauf en ce que les masses du Soleil et de la Terre seront remplacées par celles de la Terre et de la Lune, et qu'au lieu de $1{,}000141 \sin p$ nous devons employer la valeur particulière de P qui satisfait à l'équation (5); E + M est substitué, d'autre part, à S + E, et T est pris pour la durée de la révolution sidérale de la Lune, exprimée en secondes de temps moyen.

Désignant ces valeurs spéciales de T et de P par T_1 et

par P_1, nous avons

$$(20)\qquad \frac{E+M}{M} = \frac{4\,t^2\rho}{l T_1^2 c^2 \sin^3 P_1 \left(\frac{434,86}{433,86}\right)}.$$

Ainsi, des quatre méthodes indiquées pour la détermination de la masse de la Lune, celle dépendant des marées n'est point suffisamment exacte; celle dépendant de l'inégalité lunaire du mouvement de la Terre ne peut être employée pour notre but; il reste donc uniquement les deux méthodes conduisant aux équations (19) et (20). Voyons les résultats qu'elles amènent.

Comme la valeur de la précession luni-solaire augmente avec le temps, nous la connaissons maintenant très exactement. J'adopte pour elle le chiffre dont se sont servis MM. Newcomb et Stone (WOb, 1865, App. II, p. 28; MNt, 1868, t. XXVIII, p. 43), soit 50″,378.

La constante de la nutation est bien plus incertaine. Les valeurs suivantes sont les plus modernes :

1842.	C. A. F. Peters (*Num. Con. Nut.*, p. 37).	9″,223
1844.	C. A. F. Peters (*Mém. Ac. Sc. Saint-Pétersbourg*), 7ᵉ série, t. III, p. 125	9,216
1856.	Le Verrier (OPM, t. II, p. 174)........	9,23
1869.	E. J. Stone (MAS, t. XXXVII, p. 249)...	9,134
1872.	Nyren (*Mém. Ac. Sc. Saint-Pétersbourg*, 7ᵉ série, t. XIX, nº 2)	9,236

En introduisant $\Psi = 50'',378$, la formule (19) donne la masse de la Lune correspondant aux trois valeurs suivantes de la nutation :

$$\Omega = 9,230,\quad M = \frac{1}{80,96},$$

$$\Omega = 9,223,\quad M = \frac{1}{81,15},$$

$$\Omega = 9,134,\quad M = \frac{1}{83,65}.$$

Le changement dans la masse de la Lune, produit par une modification infiniment petite de la nutation, est donné par la formule

$$(21) \qquad d\left(\frac{1}{M}\right) = -28,1\, d\Omega.$$

En partant de ce fait, que Peters attribue aux meilleures valeurs de la constante de la nutation une erreur probable de 0″,0154 et aussi de ce que la détermination subséquente de Stone s'écarte beaucoup des autres, on peut conclure que la vraie valeur de la nutation est affectée d'une erreur d'environ ± 0″,02, ce qui correspond à une incertitude de ± 0,56 dans l'inverse de la masse de la Lune.

La longueur du mois sidéral est de 2 360 591ˢ,8 de temps moyen.

En partant de la valeur observée de la constante de la parallaxe lunaire 3422″,7, la théorie de Plana attribue 3419″,62 et celle de Delaunay 3419″,59 à la valeur de P_1. J'adopte 3419″,6 et je substitue cette valeur ainsi que la précédente dans la formule (20). La masse de la Lune qui en découle est $\frac{1}{81,77}$ et le changement produit par une modification infiniment petite de la valeur de la parallaxe adoptée est donné par la formule

$$(22) \qquad d\left(\frac{1}{M}\right) = 5,925\, dP.$$

Le chiffre adopté généralement pour la parallaxe lunaire est tiré des calculs de MM. Breen et E.-J. Stone.

Les résultats obtenus par ces deux astronomes s'accordent à 0″,01.

L'erreur probable du chiffre donné par M. Breen n'est point connue, mais celle afférente à M. Stone est de ± 0″,049. Néanmoins il n'est pas improbable que l'erreur de la parallaxe puisse atteindre 0″,1 ou 0″,2. Or, une diffé-

rence de $0'',1$ produirait une erreur de 0,59 dans l'inverse de la masse lunaire.

Il est probable que cette masse a pour valeur $\frac{1}{81,5}$, mais il est aussi possible que l'erreur atteigne un centième de cette évaluation.

La méthode de la précession-nutation peut être considérée comme une des plus favorables pour obtenir la valeur de la masse de la Lune ; mais les équations (21) et (22) montrent que cette méthode, aussi bien que celle du mouvement de la Lune dans son orbite, ne peuvent fournir une valeur de la masse à $\frac{1}{1000}$ près.

Dans ses travaux sur la Lune, Hansen adopte $\frac{1}{80}$ pour la valeur de la masse lunaire et dans ce qui va suivre je supposerai que cette valeur est comprise entre $\frac{1}{80}$ et $\frac{1}{83}$.

RECHERCHE DE LA PARALLAXE PAR LES MÉTHODES BASÉES SUR LA GRAVITATION.

Masse de la Terre. — En 1872, Le Verrier obtint la valeur de la masse de la Terre en partant des inégalités des mouvements de Vénus et de Mars, et des variations séculaires qu'elle produisait dans les éléments de leurs orbites. Il montra alors que la parallaxe solaire pouvait être déduite de la masse de la Terre en se servant d'une équation semblable à (10) (CRH, 1872, t. LXXV, p. 165-172; MNt, 1872, vol. XXXII, p. 322-328).

Il donna alors les parallaxes sans indiquer les masses employées, mais on voit de suite que leurs valeurs furent les suivantes :

(A), masse de la Terre obtenue au moyen des latitudes de Vénus, lors des passages de 1761 et de 1769 : $\frac{1}{325,165}$.

(B), valeur obtenue, après discussion des observations méridiennes de Vénus, pendant un intervalle de cent six ans : $\frac{1}{324,575}$.

(C). En partant de l'occultation de ψ^2 Verseau par Mars le 1er octobre 1672, on a $\frac{1}{323,746}$.

En substituant ces valeurs dans l'équation (10), on trouve pour la parallaxe solaire :

A......................	8",862
B......................	8,868
C......................	8,875

En prenant la masse de la Terre comme unité, le changement de la parallaxe produit par une augmentation de mille unités dans la masse du Soleil est donné par

$$(23) \qquad dp = 0,00912\,dS.$$

Il est difficile d'estimer l'erreur des valeurs ci-dessus de la masse terrestre, mais M. Tisserand est porté à croire qu'elles peuvent affecter la parallaxe de $\pm$ 0,07 (CRH, 1881; t. XCII, p. 658). Comme les variations séculaires des éléments des orbites de Vénus et de Mars augmentent continuellement, elles atteindront à la fin une grandeur suffisante pour donner une valeur exacte de la masse de la Terre, et alors cette méthode fournira la parallaxe solaire avec la plus grande précision.

Inégalité parallactique. — Le professeur Newcomb a trouvé que la valeur de l'inégalité parallactique de la Lune, déduite par Hansen des observations de Greenwich et de Dorpat, est de 126",46 (WOb, 1865; App. II, p. 23).

M. E. J. Stone, en partant de 2075 observations lunaires, faites à Greenwich entre 1848 et 1866, a trouvé que l'inégalité parallactique était de 125",36 $\pm$ 0",4 d'erreur probable (MNt, 1867; vol. XXVII, p. 271).

Le professeur Newcomb, d'autre part, en partant des observations lunaires faites à Washington dans la période comprise entre 1862 et 1865, a trouvé que l'inégalité était de 125″,46 (WOb, 1865; App. II, p. 24).

A la suite d'une longue discussion sur ce même sujet, publiée dans le MNt, 1880, vol. XL, p. 386-411 et 442-472, MM. Campbell et Neison montrèrent que la valeur observée de l'inégalité parallactique pouvait s'élever (p. 467) soit à 125″,64 ± 0″,09, soit à 124″,64 ± 0″,25, la différence provenant de l'introduction ou non dans la théorie lunaire d'un quarante-cinquième terme annuel hypothétique.

En substituant ces valeurs de Q dans l'équation (12), on en conclut pour la parallaxe :

Masse de la Lune.	$\frac{1}{80}$.	$\frac{1}{81}$.	$\frac{1}{82}$.	$\frac{1}{83}$.
Q = 124″,64	8″,782	8″,780	8″,778	8″,776
125,36	833	831	829	827
125,46	839	837	835	833
125,64	851	849	847	845
126,46	910	908	906	904

Ces valeurs de la parallaxe sont peu affectées par la masse de la Lune et dépendent entièrement de l'inégalité parallactique; la relation différentielle entre p et Q étant

$$dp = 0,071\, dQ. \qquad (24)$$

Les valeurs originales de Q sont affectées des erreurs provenant des équations personnelles, de l'irradiation, des défauts de netteté et de l'erreur qui peut exister dans le demi-diamètre de la Lune adopté.

Il est difficile d'estimer dans quelle proportion ces quantités sont éliminées du résultat final, mais ce qu'il en reste produit une incertitude atteignant probablement une fraction notable de seconde.

Inégalité lunaire du mouvement de la Terre. — Le Verrier, en partant des observations de Greenwich, Paris et Kœnigsberg, faites durant les périodes ci-dessous, a trouvé les valeurs suivantes pour l'équation lunaire de la Terre (OPM, IV, 100) :

		L.
Greenwich	1816-26,	6",45
	1827-50,	6,56
Paris	1804-14,	6,61
	1815-45,	6,47
Kœnigsberg	1814-30,	6,43

La moyenne est 6",50 ± 0",023.

Le professeur Newcomb a ajouté à ces chiffres les suivants (WOb., 1865; App. II, p. 25 et 26) :

		L.
Greenwich	1851-64,	6",56 ± 0",04
	1861-65,	6",51 ± 0",07

En partant de ces valeurs de L, l'équation (14) conduit aux valeurs suivantes pour la parallaxe :

Masse de la Lune.	$\frac{1}{80}$.	$\frac{1}{81}$.	$\frac{1}{82}$.	$\frac{1}{83}$.
L = 6",50......	8",664	8",770	8",878	8",985
6,51.....	678	784	892	999
6,56......	744	851	960	9,068

Il semblerait que la valeur de L devrait être dégagée des erreurs systématiques, puisqu'elle dépend d'observations solaires qui sont toujours faites de la même manière.

La relation différentielle qui existe entre la parallaxe, la masse de la Lune et l'inégalité lunaire de la Terre, est

$$dp = 1,36\,dL + 0,107\,d\left(\frac{1}{M}\right). \tag{25}$$

Il sera difficile de déterminer la vraie valeur de L avec une approximation supérieure à $\pm 0'',02$, et l'inverse de la masse lunaire est maintenant incertaine à moins de $\pm 0'',5$. L'erreur probable de la parallaxe solaire est alors de $\pm 0'',06$.

MÉTHODES PHOTO-TACHYMÉTRIQUES.

Les méthodes photo-tachymétriques sont presque récentes; leur origine remonte à 1850, lorsque MM. Fizeau et Foucault donnèrent leur procédé de mesure de la vitesse de la lumière en se servant de petites distances terrestres.

De cette vitesse obtenue, on peut ainsi conclure la parallaxe solaire par deux méthodes différentes.

1° En partant du temps que met la lumière pour traverser la moyenne distance entre la Terre et le Soleil, et de sa vitesse mesurée directement, on tire

$$(26) \qquad \operatorname{tang} p = \frac{\rho}{V\theta}.$$

2° En partant, d'autre part, de ce que le rapport de la vitesse de la Terre dans son orbite à la vitesse de la lumière représente la constante de l'aberration, et en combinant cette constante avec la vitesse de la lumière mesurée directement, on a

$$(27) \qquad \operatorname{tang} p = \frac{2\pi\rho}{T.V \operatorname{tang}\alpha \sqrt{1-e_1^2}},$$

en éliminant maintenant p et V entre (26) et (27), on obtient

$$(28) \qquad \operatorname{tang}\alpha = \frac{2\pi\theta}{T\sqrt{1-e_1^2}},$$

qui montre la relation entre α et θ.

J'adopte pour les constantes de ces équations les valeurs suivantes :

$$\rho = 6378{,}39^{\text{km}} \text{ (valeur du col. Clarke)},$$
$$T = 31558149^{\text{s}} \text{ de temps moyen},$$
$$e_1 = 0{,}016771.$$

Les équations deviennent alors

$$(29) \qquad p = \frac{[9{,}11914]}{\theta V},$$

$$(30) \qquad p = \frac{[7{,}73269]}{\alpha V},$$

$$(31) \qquad \theta = [1{,}38644]\alpha,$$

les quantités entre parenthèses étant les logarithmes des nombres qu'ils représentent. Le lecteur peut consulter, en ce qui regarde les équations (26), (27), (28), Cornu, OPM, t. XIII, p. A. 299-A. 301.

Vitesse de la lumière. — Les nombres suivants sont tirés des principales déterminations expérimentales faites entre deux points de la surface de la Terre :

		km
1849.	Fizeau (CRH, 1849, t. XXIX, p. 90).	315 320
1862.	Foucault (CRH, 1862, t. LV, p. 796; *Recueil des travaux scientifiques de Léon Foucault*, p. 216-226)	298 000
1874.	Cornu (OPM, t. XIII, p. 293)...	300 400
1876.	Helmert (ANn, 1876, Bd. LXXXVII, S. 126)	299 990
1879.	Michelson (*Proc. Amer. Assoc.*, 1879, p. 124-160)	299 940
1881.	Young et Forbes (*Nature*, 1881, vol. XXIV, p. 303)	301 382

Équation de la lumière. — Le temps employé par la lumière pour traverser le rayon moyen de l'orbite terrestre est appelé ordinairement *équation de la lumière*, et nous

avons seulement deux déterminations de sa valeur, faites avec les éclipses des satellites de Jupiter, savoir :

1792.	Delambre, au moyen de plus de mille éclipses des satellites de Jupiter (*Astronomie*, par Jérôme Lefrançais (Lalande), 3e édition, Paris, 1792, t. Ier; *Tables astronomiques*, p. 238, et *Tables écliptiques des satellites de Jupiter*, par M. Delambre; Paris, 1817, p. VII	493s,2
1874.	Glasenapp (*Investigation of the eclipses of Jupiter's satellites. A Dissertation for the degree of master of Astronomy*, by S. Glasenapp, publié en russe à Saint-Pétersbourg, 1874, p. 131)	500,84

M. Glasenapp considère que l'erreur probable de sa détermination est de ± 1s,02.

Aberration. — Nous donnons ici les principales déterminations de la constante de l'aberration :

1728.	Bradley (PTr, 1728, p. 655)	20",25
1821.	Brinkley (PTr, 1821, p. 350)	20,37
1840.	Henderson (MAS, 1840, vol. XI, p. 248)...	20,41
1843.	W. Struve (ANn, 1843, Bd. XXI, S. 58)..	20,445
1844.	C. A. F. Peters (ANn, 1844, Bd. XXII, S. 119)	20,503
1850.	Maclear (MAS, 1851, vol. XX, p. 98)...	20,53
1861.	Main (MAS, 1861, vol. XXIX, p. 190)....	20,335

Parallaxe solaire. — La Table ci-après donne les valeurs de la parallaxe déduites de celles de V, θ, α, au moyen des équations (29) et (30). J'ai rejeté le chiffre donné par MM. Fizeau et Foucault, parce qu'il peut être considéré comme une première approximation, les détails de l'opération n'ayant point été publiés.

Je n'ai point utilisé la valeur tirée par Helmert des observations de M. Cornu, qu'il a discutées à nouveau.

La dernière colonne donne les valeurs des α et θ provenant de l'introduction des valeurs de θ et α dans l'équation (31) :

Vitesse de la lumière....		299 940	300 400	301 382
Équation de la lumière.				Aberration.
493^s,20.......	8$''$,894	8$''$,880	8$''$,851	20$''$,26
500,84.......	8,758	8,745	8,716	20,57

Aberration.				Équation de la lumière.
20$''$,25........	8$''$,897	8$''$,883	8$''$,854	493$''$,02
335.......	8,860	846	817	495,09
37........	844	831	802	495,94
41........	827	814	785	496,91
445.......	812	799	770	497,76
503.......	787	773	745	499,19
20,53........	775	762	734	499,84

Les relations différentielles en p, θ, α et V sont données par les équations

$$(32) \qquad dp = -0,0177\,d\theta - 0,0295\,dV,$$
$$(33) \qquad dp = -0,432\,d\alpha - 0,0295\,dV.$$

θ est exprimé ici en secondes de temps moyen, α en secondes d'arc, et V en milliers de kilomètres.

Pour déterminer p avec une erreur probable ne dépassant point $\pm 0'',01$, l'erreur probable des autres quantités ne devrait point dépasser : pour θ, $\pm 0'',40$; pour V, $\pm 240^{km}$, pour α, $\pm 0'',016$, et pour V, $\pm 240^{km}$.

En dehors de ce qui peut être dit relativement à V, il est certain que nos connaissances sur θ et α ne comportent point ce degré d'approximation.

L'erreur probable de p paraît être au moins de $\pm 0'',05$.

La méthode phototachymétrique offre d'ailleurs de sérieuses difficultés théoriques. Nous les énumérons :

1° Comme nous ignorons la constitution intime des espaces interplanétaires, nous n'avons aucun moyen assuré de passer de la vitesse de la lumière observée à la surface de la Terre à celle qui se transmet dans l'espace.

2° Il n'y a point de preuve rigoureuse que la constante de l'aberration donne exactement le rapport de la vitesse de la lumière à la vitesse de la Terre.

3° La vitesse de la lumière est celle de la transmission d'une onde simple, tandis que, par les méthodes de Fizeau et de Foucault, on détermine la vitesse d'un groupe d'ondes, et lord Rayleigh a montré que ces deux valeurs ne sont pas nécessairement les mêmes.

Si la théorie ordinaire de l'aberration est acceptée, la vitesse de la lumière à laquelle elle se rapporte est celle d'une simple onde, tandis que la vitesse déterminée par les éclipses des satellites de Jupiter est celle d'un groupe d'ondes (*Nature,* 1881, vol. XXIV, p. 382 et 460).

En ce qui concerne la théorie de l'aberration, le lecteur peut consulter : *Annales de Chimie et de Physique,* 1818, t. IX, p. 57; *OEuvres complètes d'Augustin Fresnel,* t. II, p. 627; Stokes, dans *L. E.* et *D. Phil. Mag.,* 1845, vol. XXVII, p. 9; 1846, vol. XXVIII, p. 76; 1846, vol. XXIX, p. 6; Klinkerfues, dans ANn, 1866, Bd. LXVI, S. 337; 1868, Bd. LXX, S. 239; 1870, Bd. LXXVI, S. 33; Sohncke, ANn, 1867, Bd. LXIX, S. 209; Hock, ANn, 1867, Bd. LXX, S. 193; Veltmann, ANn, 1870, Bd. LXXV, S. 145; Airy, *Greenwich observations,* 1871, p. cxix; *Proceed. Roy. Soc.,* 1873, vol. XXI, p. 121; Villarceau, *Connaissance des Temps,* 1878, Additions; Michelson, *Journal,* 1881, vol. XXII, p. 120.

CONCLUSIONS.

Nous présentons ici, pour la commodité du lecteur, les valeurs extrêmes de la parallaxe solaire obtenues dans les pages qui précèdent.

On remarquera toutefois que, dans le choix des chiffres, nous avons omis ceux résultant des discussions antérieures à 1857, en exceptant ce qui a rapport au transit de 1761 ainsi que la plus petite des deux valeurs déduites du passage de 1769.

Méthodes trigonométriques.

Résultats des observations méridiennes de Mars.	8",84 —	8",96
» observations diurnes de Mars...	8,60 —	8,79
» astéroïdes....................	8,76 —	8,88
» passage de Vénus de 1761......	8,49 —	10,10
» » 1769.....	8,55 —	8,91
» » 1874......	8,76 —	8,85

Méthodes ayant pour base la gravitation.

Au moyen de la masse de la Terre....	8",87 ± 0",07
» de l'inégalité parallactique..	8,78 — 8,91
» de l'inégalité lunaire......	8,66 — 9,07

Méthodes photo-tachymétriques.

Équation et vitesse de la lumière.....	8",72 — 8",89
Vitesse et aberration...............	8,73 — 8,90

Pour obtenir une valeur définitive de la parallaxe solaire, il serait maintenant nécessaire de former des équations de condition comprenant les relations entre les divers éléments qui entrent dans les calculs; de donner un poids à ces équations et de les résoudre par rapport à p par la méthode des moindres carrés. Mais quel en serait le résultat?

Il est évident qu'en adoptant des poids convenables toutes les valeurs comprises en 8",8 et 8",9 pourront être obtenues, et, quel que soit le résultat, on croirait qu'il est dû à la façon particulière dont ces poids auront été choi-

sis (1). Or, nous pouvons seulement dire que la parallaxe paraît comprise entre 8″,75 et 8″,90 et qu'elle est probablement 8″,85 environ.

Quelle que soit la manière dont on attaquera le problème, le résultat s'écartera peu de cette valeur moyenne.

Toutes les méthodes accusent une erreur probable d'environ ± 0,06, et aucune ne paraît avoir de supériorité réelle sur les autres.

Nous avons presque dépassé le pouvoir propre de nos instruments et une approximation nouvelle ne peut être obtenue qu'au prix d'un travail excessif.

Au commencement du XVIIIe siècle, l'incertitude de la parallaxe atteignait 2″; maintenant, elle est de 0″,15 environ. Pour approcher davantage du résultat vrai, nous avons besoin de connaître plus exactement les masses de la Terre et de la Lune, l'inégalité parallactique de la Lune, l'équation lunaire de la Terre, les constantes de la nutation et de l'aberration, la vitesse de la lumière, ainsi que son équation.

Toutes ces recherches seront poursuivies avec le temps, mais d'autres aussi importantes ne peuvent être faites que lorsque certaines planètes arrivent dans des positions déterminées.

Parmi ces dernières figurent les observations de Mars, au moment où son opposition coïncide avec sa plus petite distance à la Terre, et les passages de Vénus.

En 1874, tous les astronomes pensaient et espéraient que le passage de Vénus, arrivant en décembre de la même année, donnerait la parallaxe du Soleil avec une approximation de 0″,01.

Ces espérances furent déçues et, maintenant que nous approchons du deuxième passage, l'enthousiasme est bien moindre qu'il y a huit années.

(1) Il y a dans le texte *cooked in the weighting*.

Toutefois, les astronomes du XXe siècle nous déclareraient coupables si nous négligions quelque point du passage de 1882.

Les observations des contacts seront faites certainement en grande quantité, mais nos efforts ne devront point se borner à ces mesures. Nous avons vu que l'erreur provenant de l'observation d'un contact était de $\pm 0'',15$, qu'il peut y avoir un doute sur le moment précis de la phase observée, et aussi qu'un nuage peut faire manquer toute l'observation; à côté de cela, la méthode photographique ne peut échouer par suite de la présence de nuages passagers; elle n'est point exposée à une interprétation incertaine; elle semble exempte des erreurs systématiques, et est assez exacte pour que l'erreur provenant de la mesure d'un seul négatif reste au-dessous de $0'',55$.

Si le Soleil est visible pendant quinze minutes seulement durant le passage, on peut prendre trente-deux épreuves, et, avec leur mesure, on doit obtenir un résultat aussi exact qu'avec l'observation des deux contacts internes.

En présence de ces faits, ne peut-on pas dire que l'emploi de la Photographie offre plus de chances de succès et plus d'exactitude que l'observation des contacts.

Le passage de 1882 ne donnera point, à lui seul, la valeur de la parallaxe, mais il contribuera à la donner soit directement, en utilisant la méthode trigonométrique, soit indirectement, par les méthodes de la gravitation, sur lesquelles reposera en dernier compte la solution exacte du problème.

Comme notre connaissance de la masse de la Terre dépend de quantités qui vont en croissant avec le temps, le chiffre qui l'exprime finira par être obtenu avec une grande exactitude et la parallaxe solaire atteindra le même degré d'approximation.

Longtemps avant que ce jour heureux ne luise, la génération actuelle des astronomes aura rejoint celles qui re-

posent dans le silence, mais elle aura eu la satisfaction de savoir que ses efforts n'auront point été inutiles à l'accroissement d'une somme de connaissances, héritage légué à ses successeurs.

Washington, D. C., octobre 1881.

SUR LE PASSAGE DES PROJECTILES A TRAVERS LES MILIEUX RÉSISTANTS, SUR L'ÉCOULEMENT DES SOLIDES ET SUR LA RÉSISTANCE DE L'AIR AU MOUVEMENT DES PROJECTILES;

PAR M. MELSENS.

EXTRAIT.

Dans trois Notes que l'Académie (¹) m'a fait l'honneur d'accueillir avec bienveillance et dans une Note plus développée, publiée en 1872 (²), j'ai montré expérimentalement qu'un projectile sphérique, traversant l'air, est précédé d'une quantité considérable de ce fluide que l'on peut recueillir, en totalité ou en partie, et séparer, ainsi, de l'air qui suit le projectile, ou qui se trouve sur ses bords. J'ai attribué à cet air des effets spéciaux, dus à sa condensation à la partie antérieure de la balle.

En effet, quand on considère un projectile qui a fait un assez long trajet dans l'air et qui frappe un obstacle solide, en y pénétrant, on voit, en analysant les phénomènes mécaniques qui se passent, que ce projectile exerce trois actions très différentes; celles-ci se succèdent dans un intervalle de temps très court :

(¹) *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, septembre 1867, novembre 1869 et avril 1872.

(²) *Note sur les plaies produites par les armes à feu* (*Journal de la Société royale des Sciences naturelles et médicales de Bruxelles*; 1872).

1° Action due à la matière, au poids, à la forme et à la vitesse du projectile.

2° Action due à l'élasticité du gaz, dont le volume augmente subitement, au moment de l'arrêt par un obstacle solide.

3° Action du solide qui se déforme, ou se brise, sans changement sensible de volume et frappe les obstacles solides déjà entamés, sans doute, par l'action du *projectile-air,* l'air étant considéré comme partie intégrante du projectile.

Tandis que la force vive, ou le travail dû à l'action d'un balancier, d'un marteau ordinaire, ou d'un marteau-pilon (tombant d'une hauteur donnée, toujours peu considérable et animé d'une vitesse, en général, très faible, comparativement à celle des projectiles), peut se mesurer assez exactement en fonction de la masse, de la hauteur de chute et de la poussée dans quelques cas (sans qu'il y ait lieu de se préoccuper de l'air qui l'accompagne), les conditions changent lorsqu'il sagit du *projectile-air*, dans le cas du tir. En effet, sa masse, son volume, où sa densité, ainsi que sa forme, nous échappent, de même que les actions résultant de l'élasticité du fluide.

J'ai l'honneur de mettre sous les yeux de l'Académie l'ensemble des fragments de la balle et de l'obstacle, provenant de l'un des nombreux tirs que j'ai faits, la balle ayant traversé l'obstacle, après un parcours d'environ sept mètres dans l'air.

J'ai employé un bloc parallélépipédique de fonte, de 11^{mm} d'épaisseur, de 100^{cq} de surface, environ, suspendu librement, la face du côté du tireur étant blanchie par une couche de craie. La balle qui traverse cette face est en bronze ; elle est animée d'une vitesse initiale d'environ 400^{m} par seconde. L'expérience est disposée de façon à pouvoir recueillir tous les fragments dans des linges, de la sciure de bois, des étoupes, ou de la ouate. Ces

fragments peuvent être ensuite juxtaposés comme on le voit dans les cinq pièces principales ci-jointes.

1° Fragment du bloc de fonte, offrant, du côté du tir, une ouverture d'un diamètre un peu supérieur à celui de la balle, sous la forme d'un cylindre légèrement évasé vers le bas (*fig.* 1), se raccordant avec un cône qui s'évase ensuite brusquement, de façon à former un cercle irrégulier, correspondant à la face opposée au tir; ce cercle a un diamètre double de celui de l'entrée; ce solide se compose de sept fragments. La *fig.* 2 représente le bloc vu du côté opposé au tir.

2° Disque bombé (cône évasé) présentant des cassures, au nombre de neuf, rayonnant à partir du centre correspondant au point *d'impact* (*fig.* 3).

3° Fragment cylindro-conique, qui porte une excavation produite par la balle. On remarque, au centre, un petit point blanc, dû à la présence de la craie, qui n'a pas été enlevée autour du point *d'impact* (*fig.* 4).

Les solides des *fig.* 3 et 4 rempliraient l'ouverture formée par le passage de la balle. — La *fig.* 4 *bis*, coupe suivant *ab* (*fig.* 1, 2 et 3), montre l'excavation produite dans le bloc.

4° Trois fragments irréguliers, provenant de la partie de la balle du côté opposé au tir [1].

5° Vue de la partie antérieure de la balle, qui a frappé l'obstacle (*fig.* 5). On remarquera que cette partie, restée à peu près sphérique, est, cependant, régulièrement, un peu aplatie. La balle, coupée par le centre, présenterait le cône de rupture, signalé par les artilleurs dans le bris des projectiles en fonte, de gros calibre, comme on le voit dans les *fig.* 8, 10 et 11. Le point central de la partie antérieure est parfaitement lisse, tel qu'il est sorti du moule à balle, tandis que, tout autour de lui, il offre des

---

[1] On a jugé inutile de donner les figures de ces fragments irréguliers.

éraillures très caractérisées, ayant l'apparence de cercles concentriques, le centre étant resté brillant; celui-ci correspond à la tache blanche au centre du creux (*fig.* 4 et 4 *bis*) enlevé au bloc.

Il résulte des expériences que j'énumère dans mon Mémoire que l'air accumulé, en avant du projectile, y forme une couche capable, dans les cas de grandes vitesses, de s'opposer au contact *immédiat, absolu,* des deux solides et, particulièrement, au point où la trajectoire rencontre le solide frappé, c'est-à-dire au point *d'impact,* l'incidence étant sensiblement normale; c'est ce que j'ai avancé depuis longtemps et prouvé par une série de tirs nombreux.

Des centaines d'expériences, faites en employant des balles de métaux, ou d'alliages différents, donnent, quant aux observations principales, exactement les mêmes résultats. Les phénomènes ne sont pas essentiellement différents, en employant, comme obstacle, des métaux, ou des matières différentes, conformément à mes observations de 1867, 1869 et 1872.

J'ose donc affirmer, de nouveau, qu'une balle sphérique, marchant à grande vitesse, ne touche jamais *immédiatement* l'obstacle au point mathématique de l'*impact,* soit qu'elle traverse des milieux, soit qu'elle s'y enfonce seulement, soit qu'elle les brise, l'observation, bien entendu, se faisant au moment du choc. J'ajoute la contre-épreuve aux échantillons précédents.

En effet, dans le fragment (*fig.* 5) représentant la balle vue du côté qui a frappé l'obstacle, on voit encore la sphéricité de la balle bien conservée; or, la balle de cuivre (*fig.* 6) a été lancée contre le même obstacle, à faible vitesse; après le tir, la craie du bloc adhérait au milieu de la surface de la balle aplatie, correspondant au point d'*impact;* cette craie est tombée ensuite, mais on voit parfaitement, à la loupe, la trace de l'empreinte de la craie,

ce qui prouve que l'air ne formait pas, comme dans le cas précédent, une couche résistante à la partie antérieure de la balle ; sa vitesse, en effet, n'était que de 70^m à 80^m, environ, par seconde.

Les *fig.* 7 à 13 représentent les formes de la partie antérieure des balles, qui, animées d'une vitesse d'environ 400^m par seconde, ont traversé des obstacles en fonte ; elles prouvent que les balles restent bombées, dans les cas de grandes vitesses, même lorsque l'on a affaire à des métaux mous ou friables (*fig.* 7, balle de bronze ; *fig.* 8, balle de zinc ; *fig.* 9, balle de plomb ; *fig.* 10, balle d'étain ; *fig.* 11, balle de laiton ; *fig.* 12, balle de cuivre rouge non brisée). On remarquera que, sur la balle de bronze (*fig.* 7), la couture du moule reste parfaitement indiquée. La balle de bronze, très malléable (*fig.* 13), a traversé l'obstacle sans être brisée ; la partie antérieure sphérique, mais légèrement applatie, est intacte, au centre, comme celle de la *fig.* 5. La partie enlevée au bloc de fonte plus épais que le bloc des *fig.* 1, 2, 3, 4 et 4 *bis*, est représentée dans la *fig.* 14 et l'on observe, encore, au centre la faible trace de la craie.

J'ai décrit, succinctement, dans mes Mémoires cités plus haut, les divers appareils qui m'ont servi à receuillir l'air qui précède les projectiles marchant à grandes vitesses ; je mets sous les yeux de l'Académie l'un des dispositifs qui ont servi aux expériences qui font l'objet de la présente Note.

L'Académie reconnaîtra la similitude des phénomènes, que j'ai constatés, avec les effets remarquables, étudiés et analysés par l'un des savants membres de la Section de Mécanique ; je veux parler de l'*écoulement des solides* étudié par M. Tresca.

Je serais amené à des développements trop étendus, si

je voulais traiter la question de l'écoulement des solides, dans le cas spécial que je soumets à l'Académie; je dois me borner à rappeler des passages du Rapport de M. le général Morin ([1]), qui considérait les expériences de M. Tresca comme étant de nature à rendre compte, d'une manière générale, des ruptures singulières que détermine, dans les objets frappés, le choc des boulets, lesquels n'agissent que par un *impact* de peu d'étendue. Il analysait les phénomènes qui se passent, lors de l'écoulement du plomb solide, sous forte pression, en faisant remarquer les mouvements de convergence des molécules affluant de tous côtés vers l'orifice, obéissant aux pressions qui, de la partie supérieure du bloc, se propagent dans toute la masse et déterminent ce que, pour les liquides, on a nommé la *contraction* de la veine.

Le savant rapporteur concluait ainsi : « Lorsqu'un solide se déforme, sous l'influence d'actions extérieures, cette déformation peut être considérée comme le résultat d'un écoulement, qui a lieu dans la masse même du solide, à partir des points les plus pressés et dans la direction où les obstacles à cet écoulement sont les moindres. »

Les tirs que je décris aujourd'hui ont lieu dans un bloc de fonte présentant dans sa masse un tronc de cône creux, vers le fond duquel se trouve un cylindre en acier (*fig.* 15), creusé de façon à former le prolongement du premier cône ; il est terminé, à son extrémité, par une ouverture circulaire de 3^{mm} à 5^{mm} de diamètre.

Une balle (de $0^{m},017$ de diamètre), qui serait comprimée dans ce cône par une forte pression, épouserait la forme d'un cône creux dans sa partie rétrécie, et sortirait partiellement, par l'ouverture, en présentant un cylindre

---

([1]) *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. LXVIII, 1er semestre 1868, p. 263.

de la forme de l'ouverture, ou ayant sensiblement son diamètre. Les *fig.* 16, 17, 18, 19 et 20 représentent la balle, le cône, une balle, modérément comprimée dans le cône creux, une balle dont une partie émergée du cône et la forme complète du cône en plomb que l'on y a fondu.

Voici, maintenant, ce qui se passe lorsqu'une semblable balle pénètre dans ce creux, à la suite du tir. Dans ce cas, le bloc est en communication avec un dispositif (*fig.* 15, 21 et 22) destiné à recueillir l'air qui précède le projectile et qui consiste en un canon de fusil, vissé dans le gros bloc et rattaché à un réservoir d'eau, contenant une cloche destinée à recueillir l'air. Le canon, le réservoir et la cloche ont été préalablement remplis d'eau.

Lorsqu'une balle est lancée dans le cône, une partie du plomb de la balle passe par l'ouverture et se rend avec l'air dans le canon, où l'on retrouve, détachés de la balle, des fragments de plomb, une portion restant fixée dans le cône et faisant fonction d'obturateur. La force vive, due à la vitesse de la balle, opérait donc comme la pression dans l'expérience de M. Tresca, réalisée à l'aide de la presse hydraulique ou du balancier et l'écoulement de la balle, ainsi que celui de l'air, se faisait par l'orifice du cône.

Pour empêcher l'écoulement de l'eau avant le tir, on plaçait une calotte sphérique, de laiton très mince, du diamètre de la balle, dans la partie rétrécie du cône, ou tout autre obstacle très léger, du papier, de la graisse, un peu d'argile, etc.

L'appareil, très solidement fixé, recevait la balle, dont une portion s'écoulait par l'ouverture du cône. Or, les fragments détachés simulent, par leur forme, d'une manière frappante, les figures classiques des veines fluides écoulées par des orifices en mince paroi. Pour les solides, il y a, sans doute, rupture aux rétrécissements et les gouttes se détachent, puisqu'on les retrouve, en général, isolées dans l'eau du canon de fusil avec quelques débris informes.

Je présente (*fig.* 19) une balle ayant subi une compression à fond, une autre, à moitié forcée dans le cône (*fig.* 18), comparativement à la balle avant le tir (*fig.* 16).

Je présente, en outre, des balles qui n'ont pas pénétré à fond et qui, parfois, ricochent avec violence en avant (*fig.* 23, 24 et 25).

Quelques balles, tirées et déformées dans le cône, sont absolument pointues (*fig.* 26, 27, 28, 29, 30 et 31); d'autres montrent une goutte oblongue qui adhère encore (*fig.* 32, 33, 34 et 35); la *fig.* 37 représente les formes de quelques grosses gouttes détachées.

Dans mon Mémoire, je donne une description détaillée des tirs; ceux-ci doivent être exécutés avec prudence, à cause des ricochets possibles. Les balles, dans ces cas, présentent les formes des *fig.* 23, 24, 25 et 36.

Il me reste, à propos de ces tirs et de l'appareil présenté, un fait important à signaler, à mon sens : c'est l'action mécanique que l'air, l'eau et le solide exercent, quand on force le projectile et l'air qui le précède, sous forme de *proue,* à se rendre dans le canon de fusil fixé à l'extrémité du cône.

On sait que, si on laisse de l'air entre la charge d'un fusil et la bourre, le canon recule violemment et peut, même, s'enfler ou crever; un tampon de neige, ou de terre, qui bouche l'extrémité d'un canon de fusil (je parle de canons d'anciennes fabrications) le fait presque toujours éclater, à la décharge. Le canon d'un fusil éclate, encore, si l'on tire lorsque son extrémité libre plonge dans l'eau. On attribue ces ruptures à la rapidité avec laquelle le mouvement, provoqué par les gaz de la poudre, s'exerce sur les parois, avant d'avoir déplacé l'obstacle, quelque faible qu'il soit, à la libre expansion des gaz.

Or, voici ce qui m'est arrivé en lançant des balles dans l'appareil, constituant un tout représenté par les *fig.* 15, 21 et 22, c'est-à-dire dans le cône solidaire d'un canon de

fusil, intact, bien entendu, qui a servi dans quelques-unes de mes expériences. Ce canon, en fer de première qualité, de 1^m de longueur, a d'abord été crevé à $0^m,46$ de la culasse, comme on le voit sur la *fig.* 22, en f'; la fente, très large, du reste, s'étendait sur une longueur de $0^m,7$. On fit scier le bout détérioré, ce qui réduisit la longueur du canon à $0^m,42$; l'épaisseur variable de ce tronçon était de $0^m,003$ au minimum. Un nouveau tir détermina une fente étroite, ayant $0^m,11$ de longueur, mais, de ce côté, se rapprochant de la culasse, l'épaisseur minimum des parois était de $0^m,005$ [*fig.* 21 (f)]. Enfin, forcé de ne laisser qu'un bout libre de $0^m,085$, celui-ci fut crevé, en présentant une large fente (f', f') sur toute sa longueur et sur une portion de la partie filetée et vissée dans le bloc de fonte; la réaction fut assez forte pour fendre celui-ci dans toute sa longueur. Or, ce bloc, à section presque carrée, long de $0^m,140$, n'avait pas moins de $0^m,07$ de côté; la paroi, fendue dans toute sa longueur, avait une épaisseur de $0^m,02$ sur une longueur de $0^m,05$; l'épaisseur n'était que de $0^m,015$ sur une longueur de $0^m,04$, et se terminait en un cône ouvert, allant en s'amincissant sur une longueur de $0^m,05$ environ. On voit la trace de cette fente sur la *fig.* 15, en f, f, f; bien plus, le cône intérieur mobile (*fig.* 17, en f) et *fig.* 15, souvent en acier à faible trempe, a été fendu de même, ainsi que plusieurs des tubes recourbés à angle droit [*fig.* 22 (b', b)], qui se rendent dans la cloche-éprouvette destinée à recueillir l'air; celle-ci, d'abord, en verre épais, a été remplacée, à différentes reprises, par des cloches de verre consolidées par des garnitures de métal, puis, enfin, par des cloches-éprouvettes en métal; les cloches de verre, garnies ou non, sont souvent brisées et l'expérience est perdue. Pour prouver l'effet considérable du gaz lancé dans l'éprouvette, je mets sous les yeux de l'Académie une cloche de zinc fendue par le tir sur une longueur de $0^m,17$ [*fig.* 22 (F)].

Je fais usage de simples tubes en caoutchouc épais pour relier le canon de fusil au tube recourbé à angle droit qui se rend dans le vase servant de cuve à eau et sous la cloche destinée à recueillir l'air; on comprend qu'il faut fixer celle-ci solidement pour l'empêcher d'être projetée; cette disposition est indiquée en *n*, *n* (*fig.* 22).

Les données expérimentales de cette Note et de celles déjà publiées par l'Académie et la Société royale des Sciences naturelles et médicales de Bruxelles, eu égard à l'air qui accompagne les projectiles, me paraissent avoir une importance réelle, lorsqu'il s'agit de déterminer la résistance que l'air oppose aux projectiles de formes diverses, animés de vitesses différentes et, pour le même projectile, suivant les points de la trajectoire où l'on détermine cette vitesse.

Il me paraît que l'on a trop peu porté l'attention sur les considérations physiques et mécaniques qui se rapportent à un projectile se mouvant dans l'air et accumulant ce gaz (mélange d'azote, d'oxygène, de vapeur d'eau, etc.), qu'il emporte avec lui pendant une partie de son trajet; or, cet air se détend lorsque la vitesse diminue. On peut présumer que la forme antérieure de la masse totale d'air, qui se meut avec le projectile, s'accumule au point de transformer la masse composée en une masse ogivale, si l'on considère l'ensemble de la masse du projectile accompagné de son air comprimé. Quand la vitesse diminue, l'air antérieur se disperse.

Quant au vide que l'on admet, en général, à l'arrière des projectiles, qui, animés de grandes vitesses, ont marché pendant quelque temps, il doit avoir pour effet de diminuer la vitesse de translation; car, par ce fait, la résistance, en avant, doit être augmentée, quelle qu'en soit, du reste, la valeur absolue.

On a dû recourir à l'expérience pour se rendre compte de l'intervention de la résistance de l'air et en donner les

lois dans la détermination de la trajectoire des projectiles, différant par la forme, la matière, etc..., et par leur rotation propre, afin de savoir, par exemple, si la résistance de l'air, pour certains projectiles, est, ou non, proportionnelle à la section maximum du projectile et au carré, ou au cube de la vitesse, pour les vitesses très grandes, comme pour les vitesses très petites. Or, la loi du carré ne se vérifie plus, pour les vitesses moyennes. Ces faits, à ma connaissance, ne sont pas encore expliqués par l'Analyse mathématique.

Il me semble qu'il peut exister quelque analogie entre ces résultats et ceux constatés dans les tirs de balles de plomb contre un obstacle en plomb, et d'où il résulte, comme je l'ai prouvé, qu'aux grandes et aux faibles vitesses, la balle de plomb ne se soude pas sur l'obstacle de plomb; elle se soude, au contraire, par ses bords, si la vitesse est moyenne. (Ces expériences ont été faites et répétées souvent, à 50^m, 250^m et 400^m de vitesse).

On peut, même, se demander si ce phénomène de l'accumulation de l'air en avant du projectile, mais se produisant, sur un même trajet, dans deux circonstances différentes, n'intervient pas, par exemple, pour ralentir la chute d'un projectile sphérique que l'on aurait, d'abord, lancé verticalement.

Poisson a calculé que la durée de la montée et celle de la descente sont inégales. On déduit de ses formules que la durée de la montée est plus courte que celle de la descente.

J'espère pouvoir, sous peu, compléter ces considérations, sur lesquelles j'insiste, dès à présent, parce qu'elles se rattachent à la théorie dynamique des gaz.

D'après mes expériences, la résistance de l'air (que j'espère pouvoir analyser, plus tard, avec détails) comporte des facteurs dont l'Artillerie n'a pas, autant qu'il m'est permis d'en juger, tenu assez compte. Selon moi, cette résistance doit être variable sur toute la durée de la trajec-

toire ([1]), et ne peut se représenter exactement, ni par la loi du *cube*, ni par la loi du *carré*, en vertu :

1° De la masse du projectile ;

2° De la forme et de la masse d'air adhérente (la *proue*) ;

3° De la vitesse ;

4° De la poussée des gaz de la poudre, en arrière, jusqu'à une certaine distance de la bouche à feu (la *poupe*);

5° Enfin, à partir de l'instant très court où le projectile est, sensiblement, également pressé dans tous les sens par l'air, c'est-à-dire lorsque la compression, en avant, et le vide, en arrière, ont cessé.

On sait qu'un projectile sphérique, dans son mouvement de descente dans l'air, acquiert, par son poids, une vitesse croissante, tendant, en vertu de la résistance de l'air, à devenir uniforme, lorsque la résistance de l'air est égale au poids du projectile. Pour la balle de plomb du diamètre de $0^{m},0167$ et du poids de $0^{kg},027$, dont je fais usage, la vitesse maximum n'est que de 62^{m} par seconde, tandis que la bombe de $0^{m},32$ (dont le diamètre est $0^{m},3206$ et le poids 75^{kg}) peut acquérir une vitesse maximum de chute de $160^{m},5$ par seconde ([2]).

Il est incontestable que ces sphères, en tombant même d'une faible hauteur, sont précédées, comme je l'ai démontré, d'une *proue* d'air qui se meut avec elles, quelle que soit du reste la théorie que l'on admette pour expliquer la constitution et la pression dans les gaz.

([1]) Il me paraît qu'on est amené à cette opinion, lorsqu'on étudie les immenses travaux et expériences exécutés depuis un siècle, ou, encore, en voie d'exécution, dans divers pays ; il n'en est pas moins vrai que nous ne possédons pas les lois exactes de la résistance de l'air, lois assez précises pour être généralement admises.

([2]) *Aide-Mémoire à l'usage des Officiers d'artillerie ;* 3e édition, p. 909.

PRÉPARATION ET PROPRIÉTÉS DES SELS DE PROTOXYDE DE CHROME;

PAR M. H. MOISSAN,
Docteur ès sciences, Maître de Conférences à l'École supérieure de Pharmacie.

Tandis que les combinaisons produites par les deux oxydes de chrome Cr^2O^3 et CrO^3 ont été l'objet de nombreux travaux, l'étude des composés formés par le protoxyde CrO a été plus négligée. La difficulté de préparation de ces combinaisons salines qui, au contact de l'air, se transforment bien plus rapidement que les sels ferreux en sels de sesquioxyde, a été cause, sans doute, du petit nombre de recherches entreprises sur ce sujet. J'ai pensé qu'il était intéressant de reprendre cette étude pour reconnaître si, par l'ensemble de ses propriétés et de ses combinaisons, le chrome mérite d'être placé en tête du groupe des métaux de la famille du fer.

Historique. — L'historique de cette question sera rapidement fait. Les travaux antérieurs se résument en deux recherches entreprises vers la même époque, l'une en France par M. Peligot, et l'autre en Allemagne par Möberg.

Les publications de M. Peligot relatives aux sels chromeux comprennent deux Notes aux *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences* : la première, du 23 septembre 1844 (t. XIX, p. 609); la deuxième, du 14 octobre 1844 (t. XIX, p. 734), et un Mémoire aux *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XII, p. 528; 1844.

Dans la première Note, M. Peligot annonce que ses recherches, commencées en 1842, l'ont amené à découvrir

le protochlorure de chrome, l'acétate de protoxyde de chrome et un sulfate double CrO, SO^3, KO, SO^3, 6HO.

Dans la seconde Note, ainsi que dans son Mémoire aux *Annales*, M. Peligot entre dans les détails de préparation de ces différents composés; il décrit les propriétés du protochlorure de chrome et son action sur le sesquichlorure; il étudie la formation de l'oxyde Cr^3O^4, et tire, de nombreuses analyses de l'acétate de protoxyde de chrome, la valeur de l'équivalent du chrome.

La première publication de Möberg porte comme titre : *Dissertatio chimica de chloreto chromico*. L'auteur signale dans ce travail quelques nouvelles particularités du sesquichlorure de chrome. Il donne les formules de différents hydrates de sesquichlorure, étudie le résidu sec que laisse cette solution de sesquichlorure de chrome évaporée à siccité aux températures de 120°, 150°, 170° et 200°. Ses recherches l'amènent à conclure qu'il existe différents oxychlorures dont il fixe la composition. Enfin il chauffe le sesquichlorure de chrome dans un courant d'hydrogène impur, et il obtient ainsi une nouvelle substance qu'il soupçonne être le protochlorure de chrome. Le produit préparé par Möberg renfermait 7 pour 100 de résidu insoluble.

Je ne puis mieux faire au reste, pour montrer où en était la question à cette époque, que de donner la traduction littérale de la conclusion de cette dissertation, reproduite par le *Journal für praktische Chemie*, t. XXIX (année 1843) et portant pour titre : *Ueber das Chromchlorid von Ad. Möberg aus Helsingfors* (*Auszug aus einer Dissertation « De chloreto chromico »*.)

Voici cette conclusion : « Existe-t-il un chlorure de chrome CrCl? C'est là une question à laquelle on ne peut encore répondre, car on ne sait rien de précis sur la constitution que pourrait avoir ce corps et sur la façon dont il se conduirait avec l'eau. Mais, comme j'ai posé dans ce

travail les bases d'une étude plus approfondie de ce corps, étude qui serait d'un grand intérêt théorique, je poursuivrai mes recherches et ferai bientôt de ce corps l'objet d'une Communication spéciale. »

Ce n'est qu'en 1848, c'est-à-dire cinq ans plus tard, et quatre ans après les publications de M. Peligot, que Möberg indiqua, dans un nouveau Mémoire, la préparation et les propriétés de quelques composés du protoxyde de chrome. Ce travail a été publié en deux fois par le *Journal fur praktische Chemie* ([1]).

En résumé, si Möberg a été le premier à réaliser cette expérience imparfaite, qui consistait à chauffer du sesquichlorure de chrome dans de l'hydrogène mal desséché, c'est bien à M. Peligot que revient l'honneur d'avoir établi, par des expériences précises, l'existence des sels de protoxyde de chrome.

Je dois citer aussi, pour terminer cet historique, un travail de M. Dupuy, publié au *Bulletin de la Société industrielle de Mulhouse* (t. XLVIII, p. 398) ([2]) et relatant l'action réductrice des composés chromeux, et particulièrement du protochlorure, sur l'alizarine, l'isopurpurine, la mononitro-alizarine et l'indigo.

Protochlorure de chrome CrCl.

Ce composé a été préparé par M. Peligot, en faisant passer, à haute température, un volume limité de chlore sur un excès de sesquioxyde de chrome mélangé de charbon. Vers la même époque, Möberg obtint ce produit, mais

---

([1]) 1° *Ueber das Chromoxydul* von Adolph Möberg, Dr Philos. zu Helsingfors (*Auszug aus der vom Verf. übersendeten Dissertation : De oxydo chromoso*), t. XLIII, p. 114 (année 1848).

2° *Ueber die Salze des Chromoxydul*, von A. Möberg in Helsingfors (*Schluss der Abhandlung*, Bd XLIII, S. 129, t. XLIV, p. 322 (année 1848).

([2]) Ce travail a été résumé au *Bulletin de la Société chimique de Paris*, t. XXX, p. 569 (1878).

beaucoup moins pur, par l'action d'un courant d'hydrogène sur le sesquichlorure de chrome chauffé au rouge. Ce second procédé ne fournit un protochlorure de chrome bien blanc qu'à la condition d'employer de l'hydrogène pur et sec.

Pour préparer le protochlorure de chrome de cette façon, je prends les précautions suivantes : l'hydrogène produit au moyen du zinc et de l'acide sulfurique, dans l'appareil de Deville, barbotte dans une solution concentrée de permanganate de potasse, se dessèche sur de la potasse caustique, traverse ensuite une colonne de cuivre chauffée au rouge, et enfin un nouveau tube à potasse caustique. Les différentes parties de l'appareil sont réunies par des tubes de plomb, les jointures sont mastiquées à la cire et les bouchons de liège recouverts de vernis. Le sesquichlorure de chrome à réduire est placé dans un tube de verre et chauffé sur une grille à gaz. On obtient, en opérant ainsi, un protochlorure de chrome très blanc, se dissolvant sans résidu au contact d'eau saturée d'acide carbonique.

Dans cette préparation, on fait agir un corps gazeux, l'hydrogène, sur un corps solide, le sesquichlorure de chrome. De plus, une fraction très faible de l'hydrogène dégagé joue un rôle dans la réduction. De sorte que, pour obtenir quelques centaines de grammes de protochlorure de chrome, il faut employer un volume très grand d'hydrogène pur et sec.

J'ai simplifié cette préparation en choisissant comme réducteur un corps solide, le chlorhydrate d'ammoniaque, qui me fournit avec facilité, par une élévation de température, tout l'hydrogène nécessaire à la réduction.

Dans un tube de verre de Bohême, contenant du sesquichlorure de chrome porté au rouge, on fait passer des vapeurs de chlorhydrate d'ammoniaque; le sesquichlorure est réduit, et il se forme du protochlorure se présentant en paillettes blanches, micacées, ayant conservé la forme du

sesquichlorure employé. Ce composé se dissout dans l'eau et fournit, à l'abri de l'oxygène, une solution d'un beau bleu, présentant tous les caractères des protosels de chrome. Elle réduit les sels d'or à la température ordinaire et donne, avec les acétates alcalins, un précipité rouge d'acétate de protoxyde de chrome. Cette préparation du protochlorure de chrome ne se fait bien qu'à une température voisine de celle du ramollissement du verre ordinaire.

L'analyse de ce composé a été faite en dosant le chlore par l'azotate d'argent et le chrome à l'état de sesquioxyde par calcination, après l'avoir transformé en sulfate.

Quatre analyses ont fourni les chiffres suivants :

Chlore.........	56,66	57,08
Chrome........	43,02	42,40
	99,68	99,48

La théorie indique : chrome 42,51 et chlore 57,49 pour 100, en prenant pour équivalent du chrome le chiffre 26,25.

Pour obtenir de plus grandes quantités de protochlorure de chrome, je me sers d'une cornue de terre tubulée, portant un tube de porcelaine vertical que l'on peut déboucher à volonté. Le col de la cornue est placé dans une allonge inclinée qui sert à condenser l'excès de chlorhydrate d'ammoniaque et qui laisse dégager les gaz formés. La cornue étant à moitié remplie de sesquichlorure de chrome pur et sec, mélangé d'un peu de chlorhydrate d'ammoniaque, on la porte au rouge et on laisse tomber de temps en temps, par le tube, des fragments de chlorhydrate d'ammoniaque, qui se volatilisent, se décomposent en partie et réduisent le chlorure. J'ai obtenu souvent, en opérant de cette manière, de 400^{gr} à 500^{gr} de protochlorure de chrome fondu, très dense, cristallisé en longues aiguilles opaques, enche-

vêtrées, et contenant parfois une petite quantité de sesquioxyde.

J'ai pu préparer aussi le protochlorure de chrome par l'action d'un courant d'acide chlorhydrique sec, au rouge, sur la fonte de chrome préparée par le procédé de Deville ([1]).

Le chrome était placé dans un tube de verre vert, on le portait au rouge, et, sous l'action du gaz acide chlorhydrique, on voyait le métal se recouvrir rapidement d'efflorescences blanches bien cristallisées. Le charbon, combiné au chrome (sans doute à l'état graphitoïde), tachait de points noirs ces cristaux blancs, et restait insoluble lorsqu'on reprenait le tout par l'eau. Cette préparation se fait aussi facilement que celle du protochlorure de fer, à condition d'employer de la fonte de chrome fondue. Tous ceux qui ont essayé de préparer du chrome savent que cette dernière condition n'est pas très facile à réaliser. L'échantillon de chrome fondu très pur, qui m'a servi dans ces recherches, avait été préparé à l'École Normale, et je le dois à l'obligeance de M. Debray, qui l'a généreusement mis à ma disposition.

Si, au lieu de maintenir le chrome dans un courant d'acide chlorhydrique à 600°, on emploie à la même température un courant de chlore, on obtient le sesquichlorure Cr^2Cl^3 cristallisé en lames de plus de $0^m,001$ de surface. Cette action du chlore et de l'acide chlorhydrique sur le chrome métallique au rouge est donc identique, en tous points, à celle des mêmes gaz sur le fer. On peut obtenir par ce procédé, avec la même facilité, les deux chlorures $CrCl - FeCl$ et $Cr^2Cl^3 - Fe^2Cl^3$, parfaitement purs et cristallisés.

Je n'ai pas à insister sur les propriétés de la solution de

(1) *Mémoire sur la production des températures très élevées*, par Henri Sainte-Claire Deville (*Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XLVI).

protochlorure de chrome, M. Peligot ayant donné toutes ses réactions avec beaucoup de détails [1].

Protochlorure de chrome hydraté CrCl,6HO.

On obtient facilement cet hydrate en réduisant par le zinc une solution acide saturée de sesquichlorure de chrome. La solution s'échauffe beaucoup au moment de la réduction, puis laisse déposer, en se refroidissant, des cristaux bleus paraissant appartenir au prisme oblique à base rectangle. Pour obtenir cet hydrate cristallisé, il suffit de décanter la solution encore chaude de protochlorure de chrome mélangée d'une petite quantité de chlorure de zinc dans des flacons remplis d'acide carbonique. On bouche hermétiquement ces flacons, puis on les laisse refroidir, et le chlorure de chrome cristallise. On décante le liquide, on lave les cristaux, on les sèche avec du papier à filtrer et l'on en fait l'analyse. Les chiffres trouvés ont été les suivants :

	I.	II.	III.	Calculé.
Cr........	21,80	21,46	21,21	22,64
Cl........	30,16	29,40	29,72	30,68
6HO......	»	»	»	46,67

Au contact de l'air ces cristaux s'échauffent, fondent et se détruisent immédiatement en fournissant un liquide vert.

Cet hydrate peut aussi être obtenu en dissolvant le protochlorure de chrome anhydre dans une petite quantité d'eau.

Nous verrons plus loin que le sulfate de protoxyde de chrome se présente aussi avec une belle couleur bleue. A première vue l'on pourrait confondre ce sulfate avec l'hydrate de chlorure de chrome. On sait qu'il en est de même pour le chlorure de fer FeCl,4HO et le sulfate de fer

(1) *Loc. cit.*, p. 538.

$FeOSO^3, 7HO$. Tous deux sont vert émeraude, ont même couleur et même aspect.

Protobromure de chrome CrBr.

J'ai préparé ce composé anhydre :

1° En réduisant par l'hydrogène le sesquibromure de chrome anhydre ([1]);

2° Par l'action de l'acide bromhydrique sec à haute température sur la fonte de chrome;

3° En faisant passer des vapeurs de brome entraînées par un courant d'azote pur et sec sur un excès de limaille de fonte de chrome chauffée au rouge.

C'est un corps blanc dont la couleur devient d'un jaune ambré lorsqu'il est fondu. Sa saveur est styptique et analogue à celle des composés ferreux. Sa solution aqueuse est d'un beau bleu. Elle absorbe l'oxygène de l'air avec rapidité. Le protobromure de chrome est soluble dans l'alcool, qu'il colore en bleu.

Si, dans un tube contenant des cristaux de protobromure de chrome anhydre, on fait passer un courant d'air bien desséché, le protobromure ne change pas d'aspect ; mais, pour peu que le gaz contienne d'humidité, le protobromure s'hydrate, et cette solution absorbe alors l'oxygène avec la plus grande énergie. Le protobromure anhydre se combine avec l'eau en dégageant beaucoup de chaleur.

On sait, depuis les travaux de M. Peligot sur ce sujet, que le sesquichlorure, qui est insoluble dans l'eau à 100°, se dissout avec la plus grande facilité dans une solution aqueuse très étendue de protochlorure de chrome. La so-

([1]) Le sesquibromure de chrome dont je me suis servi a été préparé en faisant agir, dans un courant d'azote au rouge, un excès de vapeurs de brome sur du chrome métallique. On obtient ainsi des lames micacées très brillantes, de couleur foncée, donnant avec l'eau contenant un peu de protobromure une solution verte de sesquibromure de chrome.

lution bleue que fournit le protobromure de chrome au contact de l'eau dissout rapidement, non seulement le sesquibromure, mais aussi le sesquiiodure et le sesquichlorure de chrome. Le protoiodure de chrome agit du reste de la même façon sur un quelconque des persels fournis par le chlore, le brome et l'iode avec le chrome.

Le dosage du chrome dans le protobromure de chrome m'a donné les chiffres suivants :

Chrome pour 100.........	25,10	25,06

La formule CrBr exigerait 24,70.

Protoiodure de chrome CrI.

On peut obtenir ce sel par les mêmes procédés qui m'ont servi à préparer le protobromure : réduction du sesquiiodure par l'hydrogène, action de la vapeur d'iode sur un excès de fonte de chrome maintenue au rouge et décomposition de l'acide iodhydrique par le chrome métallique à haute température.

Le protoiodure de chrome anhydre est d'un blanc grisâtre. Il se dissout dans l'eau en donnant une solution bleue présentant des propriétés identiques à celles du protochlorure et du protobromure. En présence de l'air humide, il absorbe rapidement l'oxygène et fournit une solution verte.

Lorsque l'on veut obtenir simplement une solution de protobromure ou de protoiodure de chrome, on peut traiter à l'ébullition une solution très étendue d'acide chromique pur par un excès d'acide bromhydrique ou iodhydrique. La solution verte ainsi préparée est réduite par le zinc, et l'on obtient un mélange de sel de protoxyde de chrome et de sel de zinc à même acide.

Sulfate de protoxyde de chrome Cr O, SO^3, 7 HO.

Dans un flacon traversé par un courant d'acide carbonique, et contenant une certaine quantité d'acétate de protoxyde de chrome encore humide, j'ai versé de l'acide sulfurique pur étendu d'eau. Le flacon s'est échauffé, le précipité rouge est entré en solution et j'ai obtenu un liquide coloré en bleu qui, par refroidissement, a laissé déposer de très beaux cristaux bleus. Ces cristaux ont été séparés des eaux mères, lavés une douzaine de fois, d'abord avec une solution concentrée de sulfate de protoxyde de chrome obtenue précédemment, ensuite avec de l'eau distillée. Ces opérations se faisaient entièrement dans une atmosphère d'acide carbonique et tous les liquides employés étaient saturés du même gaz. Les cristaux étaient enfin essorés entre des feuilles de papier à filtrer jusqu'à ce qu'ils eussent perdu toute l'eau interposée.

L'analyse de ces cristaux a été faite en dosant le chrome à l'état de sesquioxyde par calcination et l'acide sulfurique à l'état de sulfate de baryte. Le sulfate chromeux était d'abord peroxydé par une petite quantité d'acide azotique et l'on avait soin, dans le dosage du soufre, de maintenir à l'ébullition pendant une heure, avant de filtrer, le mélange de sulfate de sesquioxyde de chrome et de chlorure de baryum (1).

(1) Lorsqu'on précipite le sulfate de chrome sous la modification verte par le sel de baryte ajouté même en excès très notable, tout l'acide sulfurique n'est pas précipité immédiatement. Une partie de cet acide reste dans la liqueur et forme, avec la baryte et l'oxyde de chrome, une combinaison soluble qui a peu de stabilité. — Observations sur quelques sels de chrome. HENRI LOEWEL, *Annales de Chimie et de Physique*, p. 425, 3e série, t. XIV (1845).

J'ai trouvé ainsi les chiffres suivants :

	I.	II.	Calculé.
CrO.....	24,80	25,47	24,96
SO^3.....	28,60	28,10	29,14
7 HO. ..	»	»	45,90

Pour faire ces dosages, le sel était pesé à l'abri de l'air, dans un tube fermé par un bouchon de liège et rempli d'acide carbonique. La différence entre ce poids et celui du même tube rempli d'acide carbonique indiquait la quantité de sulfate de protoxyde de chrome employé. Pour introduire le sulfate chromeux dans ces petits tubes, j'emplissais un grand verre à pied d'acide carbonique sec au moyen de trois tubes d'arrivée d'appareils différents et je manipulais au fond de ce verre comme j'aurais pu le faire dans un vase rempli d'eau. La densité assez grande de l'acide carbonique me permettait, en prenant certaines précautions, d'opérer dans cette cuve gazeuse d'un nouveau genre. J'ai pu ainsi essorer mes cristaux, les sécher sur du papier à filtrer, les placer dans des tubes et obtenir un produit complètement pur. Il était impossible d'opérer autrement le contact, non seulement de l'air, mais d'acide carbonique humide contenant quelques centièmes d'oxygène verdissant immédiatement ces cristaux et les faisant passer à l'état liquide en peu d'instants. Je ne pouvais pas non plus songer à les sécher sur l'acide sulfurique, puisque les sulfates à $7^{éq}$ d'eau s'effleurissent dans un gaz sec.

Le sulfate de protoxyde de chrome a une saveur styptique. Sa solubilité est assez grande ; 100^{cc} d'une solution saturée à 0° renferment $12^{gr},35$ de sel. Il est très peu soluble dans l'alcool.

Je me suis assuré que ces cristaux sont isomorphes avec les sulfates de protoxyde à $7^{éq}$ d'eau, en faisant une solution sursaturée de sulfate de protoxyde de chrome et en

y ajoutant un petit cristal de sulfate de protoxyde de fer $FeO, SO^3, 7HO$, qui a déterminé immédiatement la cristallisation.

Le sulfate chromeux est un réducteur énergique. Aussitôt que ce sel se trouve en présence de l'oxygène, il l'absorbe avec rapidité. En même temps sa température s'élève et il se transforme en une bouillie verdâtre. Sa faculté réductrice est telle, que, si l'on abandonne pendant quelques jours le sulfate de protoxyde de chrome en présence de l'acide acétique provenant de l'acétate de protoxyde de chrome employé dans la préparation, la liqueur devient verte; l'acide acétique est réduit et le chrome peroxydé.

Le sulfate de protoxyde de chrome ne décompose pas l'eau à l'ébullition.

La solution aqueuse de sulfate chromeux absorbe avec facilité le bioxyde d'azote en se colorant en brun. Elle présente les réactions suivantes :

Potasse et soude. — Précipité noir insoluble dans un excès de réactif.

Ammoniaque. — Précipité noir se dissolvant par l'agitation dans un excès de réactif; le liquide devient bleu.

Carbonates alcalins. — Précipité rougeâtre.

Ferrocyanure de potassium. — Précipité bleu devenant jaunâtre au contact de l'air.

Ferricyanure de potassium. — Même réaction.

Chromate de potasse. — Précipité marron.

Molybdate d'ammoniaque. — Précipité noir marron.

Sels de cuivre. — Précipité couleur brique.

Chlorure d'or. — Dépôt d'or métallique devenant jaune par le brunissage.

Acide sulfhydrique. — Pas de précipité.

Sulfhydrate d'ammoniaque. — Précipité noir.

Tannin. — Pas de précipité.

Succinate d'ammoniaque. — Précipité rouge.

On peut aussi préparer le sulfate de protoxyde de chrome à 7^{eq} d'eau en attaquant à l'abri de l'air, par l'acide sulfurique étendu et chaud, du chrome métallique, et plus particulièrement la variété de chrome préparée par distillation à 350° dans un courant d'hydrogène de l'amalgame de chrome ([1]).

Sulfate de protoxyde de chrome CrO, SO^3, HO.

J'ai préparé ce sel en mélangeant de l'acétate de chrome humide avec un grand excès d'acide sulfurique concentré. Le liquide s'échauffe beaucoup et, si l'on opère exactement à l'abri de l'air, on ne tarde pas à voir se réunir au fond du flacon une poudre cristallisée que l'on isole à la trompe et qu'on lave rapidement avec de l'alcool saturé d'acide carbonique dans l'appareil que je décrirai plus loin.

Le dosage du chrome dans ce composé m'a fourni les chiffres suivants :

	I.	II.	Calculé.
CrO....	39,66	40,29	40,96
SO^3......	»	»	48,19
HO......	»	»	10,85

Ce sulfate est blanc, très bien cristallisé, et plus stable au contact de l'air que le sulfate à 7^{eq} d'eau. Mis en contact d'une petite quantité d'eau, il fournit le sulfate bleu $CrO, SO^3, 7HO$ et il se dissout dans un excès de liquide en donnant une solution bleue.

Chauffé au rouge, il laisse un résidu de sesquioxyde de chrome, en dégageant de l'acide sulfureux et de l'acide sulfurique.

Je dois rappeler que le sulfate de protoxyde de chrome

([1]) *Sur les amalgames de chrome, de manganèse, de fer, de cobalt, de nickel et sur un nouveau procédé de préparation du chrome métallique*; par M. H. Moissan (*Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences* 27 janvier 1879).

se combine facilement avec les sulfates alcalins pour donner des sels doubles de forme $CrO, SO^3, RO, SO^3, 6HO$. Si le sulfate de protoxyde de chrome n'avait pas encore été obtenu, un sulfate double de protoxyde de chrome et de potasse avait déjà été préparé et analysé par M. Peligot [1].

Carbonate de protoxyde de chrome CrO, CO^2.

On obtient facilement ce composé par double décomposition, en traitant, à l'abri de l'air, un sel soluble de protoxyde de chrome, chlorure ou sulfate, par du carbonate de soude. Il se forme un dépôt amorphe d'un blanc grisâtre, qu'on lave par décantation et que l'on sèche dans le ballon même où il a été préparé.

Si l'on abandonne cette poudre, dans un verre rempli d'eau, au contact de l'air, sa couleur fonce et devient rouge brique; puis, après plusieurs jours, elle est entièrement formée d'hydrate bleuâtre de sesquioxyde de chrome. Il est probable qu'il se produit tout d'abord, en présence d'une petite quantité d'oxygène, un carbonate chromique plus ou moins basique, analogue aux composés correspondants du fer étudiés par Langlois [2] et par Barratt [3].

L'analyse de ce composé a été faite en dosant sur un même échantillon, encore humide, l'acide carbonique et le chrome. Les chiffres trouvés ont donné le rapport 1,42. La formule CrO, CO^2 donnerait $\frac{CrO}{CO^2} = 1{,}556$.

La carbonate chromeux est très avide d'oxygène et fournit par sa calcination à l'abri de l'air du sesquioxyde de chrome et de l'oxyde de carbone. Il est un peu soluble dans l'eau chargée d'acide carbonique.

J'ai eu à préparer une assez grande quantité de ce car-

(1) *Loc. cit.*, p. 546.
(2) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XLVIII, p. 506.
(3) *Chem. News*, t. I, p. 110.

bonate pour obtenir ensuite des chromocyanures, composés sur lesquels je reviendrai dans un prochain Mémoire.

Phosphate de protoxyde de chrome. $3CrO, PhO^5 + Aq$.

Lorsque l'on traite un excès de sel soluble de protoxyde de chrome par du phosphate de soude, on obtient un abondant précipité bleu gélatineux de phosphate tribasique de protoxyde de chrome qu'on lave par décantation. Ce composé se dissout avec la plus grande facilité dans les acides minéraux et même dans les solutions d'acide citrique, tartrique et dans l'acide acétique. A peu près insoluble dans l'eau, il lui donne cependant une légère coloration lorsque ce liquide est saturé d'acide carbonique. Il fixe rapidement l'oxygène atmosphérique et se transforme en phosphate de sesquioxyde de chrome de couleur verte.

Le dosage du phosphore et celui du chrome, faits sur le même échantillon, m'ont fourni le rapport 0,40; la formule $PhO^5, 3CrO$ donnerait $\frac{Ph}{3Cr} = 0.3938$.

J'ai essayé en vain d'obtenir, au moyen de ce composé, un phosphate double correspondant au phosphate ammoniaco-magnésien $2MgO, AzH^4O, PhO^5$. On sait que de semblables combinaisons peuvent être fournies par le fer et le manganèse. Ces métaux donnent en effet les phosphates doubles $2FeO, AzH^4O, PhO^5$ et $2MnO, AzH^4O, PhO^5$. Tous mes essais ont été infructueux, et je n'ai rien obtenu, soit en faisant réagir le phosphate d'ammoniaque sur le phosphate et différents sels de chrome, soit en chauffant en tube scellé le phosphate chromeux et de l'ammoniaque.

Le phosphate de protoxyde de chrome chauffé sous pression à 100°, soit pur, soit mélangé de phosphate de soude, reste à l'état amorphe.

Acétate de protoxyde de chrome $C^4H^3\dot{C}rO^4HO$.

Je crois devoir décrire avec quelques détails la préparation de ce composé, qui m'a permis d'obtenir la plupart des autres sels de protoxyde de chrome.

Cet acétate a été obtenu par M. Peligot, en faisant réagir l'une sur l'autre des solutions étendues de protochlorure de chrome et d'acétate de soude. Comme le protochlorure de chrome cristallisé est assez difficile à obtenir, puisque l'on doit partir du sesquichlorure de chrome anhydre, voici comment j'ai modifié cette préparation. De l'acide chromique du commerce est traité dans un ballon muni d'un réfrigérant par un excès d'acide chlorhydrique. Il se dégage du chlore en abondance, un peu d'acide chlorochromique, lorsque le liquide est concentré, et il reste en dernier lieu une solution de sesquichlorure de chrome.

Cette solution acide est mise en contact de zinc dans un ballon à l'abri de l'air; l'hydrogène qui se forme réduit le sesquichlorure, et de verte la solution devient bleue. Le liquide est alors décanté dans des flacons remplis d'acide carbonique et contenant une solution saturée d'acétate de soude. Une fois fermé, le flacon est agité et il ne tarde pas à se déposer un abondant précipité rouge d'acétate de protoxyde de chrome. Ce sel est alors lavé par décantation avec de l'eau distillée froide, saturée d'acide carbonique, dans un courant de ce même gaz.

En résumé, je réduis la solution de sesquichlorure par l'hydrogène produit dans la liqueur même au moyen du zinc et de l'acide chlorhydrique. Cette méthode, indiquée par M. Debray pour réduire la solution de certains sesquichlorures, et particulièrement celle du sesquichlorure de chrome, permet d'opérer facilement à l'abri de l'air et fournit un protochlorure de chrome bien bleu.

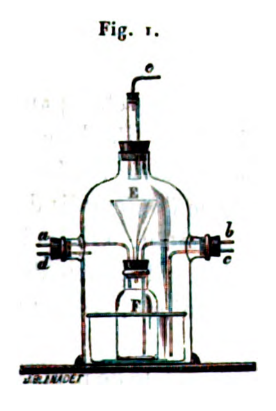
J'ai toujours eu soin, dans la préparation des sels de

protoxyde de chrome, d'employer l'acétate chromeux à l'état de pâte et non pas desséché. C'est qu'en effet la dessiccation des sels de protoxyde de chrome, qui doit se faire dans un gaz absolument dépouillé d'oxygène, est une opération longue et délicate et tout à fait inutile dans ce cas.

Lorsque l'on veut obtenir cet acétate cristallisé, il faut employer des solutions moins concentrées et chaudes. Par refroidissement le sel cristallise, et pour le dessécher j'emploie le dispositif suivant.

Un flacon F, portant un entonnoir E, est placé sous une cloche rodée, à trois tubulures, au milieu d'un cristalli-

Fig. 1.



soir pouvant contenir de l'acide sulfurique. Un tube de verre à large diamètre se trouve au-dessus de l'entonnoir, dont la douille renferme un tampon de verre filé. Les deux tubulures latérales portent quatre tubes. Le tube *a* permet de faire le vide, au moyen de la trompe, dans l'intérieur du flacon F; *b* laisse écouler le liquide contenu dans ce flacon; *c* permet de vider ou de remplir le cristallisoir pour remplacer l'acide sulfurique si cela est nécessaire; enfin le tube *d* peut donner passage au courant d'acide carbonique pur et sec qui traverse tout l'appareil. La cloche étant remplie d'acide carbonique et ce gaz sortant par le

tube *e*, on laisse tomber les cristaux à sécher, mélangés de liquide dans l'entonnoir E, puis l'on ferme le tube *e*. Au moyen de la trompe et d'un appareil à acide carbonique permettant d'obtenir ce gaz avec une pression de $0^m,08$ à $0^m,10$ de mercure, il est facile d'enlever le liquide qui s'écoule dans le flacon F, de laver les cristaux et de remplacer ensuite ce liquide par de l'acide sulfurique concentré. On fait arriver aussi de l'acide sulfurique dans le cristallisoir, et l'on maintient un courant très lent d'acide carbonique sec et bien privé d'oxygène pendant toute la durée de la dessiccation. Pour se rendre compte de la vitesse du dégagement, il est bon de fixer en *e* un tube de verre recourbé et étiré, dont la pointe plonge dans un verre à pied rempli d'acide sulfurique.

Pour recueillir le sel desséché, j'augmente la vitesse du courant d'acide carbonique, j'enlève le bouchon de la tubulure supérieure et je laisse tomber dans l'entonnoir de petits tubes de verre que l'on emplit de cristaux au moyen d'une pince et d'un agitateur. On les bouche ensuite dans l'intérieur même de la cloche, cette dernière, à cause de la densité de l'acide carbonique, restant toujours remplie de gaz inerte.

La composition de l'acétate de protoxyde de chrome a été déterminée par M. Peligot.

Oxalate de protoxyde de chrome $C^4Cr^2O^8, H^2O^2$.

Pour obtenir ce composé, je fais réagir l'acide oxalique sur l'acétate de protoxyde de chrome. Dans un ballon traversé constamment par un courant d'acide carbonique bien privé d'oxygène, je place de l'acétate de protoxyde de chrome et une quantité d'acide oxalique suffisante pour que l'acétate entre en solution. Un excès d'acide doit être évité. Le liquide prend une couleur foncée. On le porte à l'ébullition pendant dix à quinze minutes; l'acide acétique distille en même temps que de la vapeur d'eau, et une poudre grenue,

bien cristallisée, se réunit au fond du ballon. On laisse refroidir, on décante et on lave par décantation ou filtration, d'abord avec de l'eau, ensuite avec de l'alcool, les deux liquides étant saturés d'acide carbonique. On sèche ensuite la masse pâteuse ainsi obtenue dans des vases poreux traversés par un courant d'acide carbonique sec.

Si l'on ne portait pas à l'ébullition la solution d'acide oxalique et d'acétate de chrome, il ne se formerait pas d'oxalate de protoxyde de chrome. J'ai laissé pendant des mois de semblables solutions à la température du laboratoire sans obtenir aucun dépôt. J'avais essayé aussi de précipiter par l'alcool un mélange d'acide oxalique et de protochlorure de chrome, mais l'alcool était réduit, et, à la longue, il ne se déposait que de l'oxalate de sesquioxyde. Du reste, dans la préparation que je viens d'indiquer, en même temps que l'oxalate de protoxyde se forme, une partie du chrome est peroxydée et fournit des sels verts solubles dont on se débarrasse par des lavages.

Le dosage du chrome dans ce composé se faisait en calcinant l'oxalate et en pesant le sesquioxyde qui restait comme résidu. La formule $C^4Cr^2O^8, H^2O^2$ contiendrait 33,09 de chrome pour 100; trois analyses ont donné les chiffres suivants :

32,92, 33,59 et 32,62.

Dosage du carbone et de l'hydrogène.

	I.	II.	Calculé.
C^4	15,50	15,43	15,14
H^2	1,32	1,57	1,26
O^{10}	»	»	»
Cr^2	»	»	»

Le protoxalate de protoxyde de chrome est une poudre jaune parfaitement cristallisée, dont la couleur se rapproche beaucoup de celle de l'oxalate ferreux. Sa densité est de 2,468. C'est le plus stable des sels de protoxyde de

chrome obtenus jusqu'ici. On peut facilement, lorsque la température n'est pas supérieure à 6° ou 8°, laver ce sel en présence de l'air. Lorsqu'il est sec, il se conserve très bien, même dans des vases ouverts abandonnés dans le laboratoire. Il présente donc, sous ce rapport, une grande analogie avec l'oxalate de protoxyde de fer.

Chauffé dans un courant d'hydrogène sulfuré, il donne une poudre noire de sulfure de chrome. Dans un courant de chlore sec au rouge sombre, il se transforme en sesquichlorure de chrome. Dans un courant d'hydrogène à 440°, il se décompose en laissant cette variété de sesquioxyde de chrome, facilement attaquable par le chlore et l'hydrogène sulfuré, que j'ai étudiée précédemment (¹). Il en est de même si on le chauffe dans un tube fermé. Il existe donc ici une différence notable entre l'oxalate chromeux et l'oxalate ferreux. Ce dernier, en effet, peut, ainsi que le protoxalate d'uranium, fournir par sa calcination un protoxyde pyrophorique. Le même fait ne se présente pas pour l'oxalate de protoxyde de chrome. Cela n'a rien qui doive nous surprendre, puisque l'on sait, d'après M. Debray (²), qu'un mélange à volumes égaux d'acide carbonique et d'oxyde de carbone agit de façon très différente sur les divers métaux. Dans un semblable milieu, vers 1000°, le fer fournira un protoxyde, le molybdène et le tungstène des bioxydes, et le chrome un sesquioxyde.

Conclusions. — En résumé, le chrome fournit de nombreux sels de protoxyde : chlorure, bromure, iodure, sulfate, sulfates doubles, carbonate, phosphate, acétate, oxalate, succinate, etc. Lorsque ces sels sont anhydres, ils sont blancs ; hydratés, ils sont toujours colorés. En général,

---

(¹) *Sur les oxydes métalliques de la famille du fer ;* par M. H. Moissan (*Annales de Chimie et de Physique*, 5ᵉ série, t. XXI, p. 199).

(²) *De l'action exercée par le mélange d'un corps oxydant et d'un corps réducteur sur les métaux et leurs oxydes ;* par M. H. Debray (*Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. XLV, p. 108).

leurs solutions sont bleues ; elles fournissent une réaction acide, et ont une saveur styptique. Ce sont des réducteurs énergiques. L'ensemble de leurs propriétés les rapproche nettement des sels ferreux, et de la comparaison des chlorures et des oxydes fournis par le chrome et par le fer découle la preuve que ces deux métaux présentent les plus grandes analogies et que, par suite, il convient de placer le chrome à la tête du groupe naturel : chrome, manganèse, fer, cobalt et nickel.

NOTE SUR LES FORMES CRISTALLOGRAPHIQUES ET SUR LA RÉUNION DE LA VAUQUELINITE ET DE LA LAXMANNITE;

PAR MM. DE KOKSCHAROW ET DES CLOIZEAUX.

Depuis plusieurs années, nous avons cherché, M. de Kokscharow et moi, à rassembler les observations nécessaires à la détermination des formes cristallines de la Vauquelinite. Je donne ici les résultats comparatifs de mes observations avec ceux que M. de Kokscharow a publiés, en octobre 1881, dans le *Bulletin de l'Académie Impériale des Sciences de Saint-Pétersbourg*.

Comme on le verra, ils s'accordent aussi bien que possible, quand on pense à la petitesse et à l'imperfection habituelle des cristaux de la Vauquelinite de Sibérie, la seule qu'il nous ait été donné d'examiner.

Tout le monde sait que les cristaux de Bérésowsk, à faces plus ou moins arrondies, d'un vert noir, faiblement translucides en lames très minces, assez peu éclatants en général, tapissent assez souvent les cavités de croûtes ou de masses mamelonnées d'un vert jaune ou brun, très riches en *acide*

phosphorique et associées à la crocoïse, dans des grès quartzeux ([1]).

L'ancienne analyse de Berzélius a pourtant établi que la Vauquelinite était une combinaison d'acide chromique et d'oxyde de plomb et de cuivre, sans acide phosphorique. Aussi M. Nordenskiöld a-t-il proposé en 1867 ([2]) de séparer de la Vauquelinite, sous le nom de *Laxmannite,* de petits cristaux d'un vert plus clair, d'un éclat plus vif, dans lesquels l'analyse lui avait révélé la présence de 8 pour 100 d'acide phosphorique.

Les formes observées par M. Nordenskiöld dans la Laxmannite paraissent, au premier abord, différer de celles, en très petit nombre, que l'on connaissait depuis longtemps dans la Vauquelinite; mais nous avons reconnu, M. de Kokscharow et moi, que les unes et les autres pouvaient être rapportées aux mêmes axes cristallographiques. De plus, en essayant le plus grand nombre possible d'échantillons de Vauquelinite appartenant aux diverses collections de Saint-Pétersbourg et de Paris, M. Nicolajew, du laboratoire de l'Institut des Mines à Saint-Pétersbourg, et MM. Damour, Pisani, Ém. Bertrand et Jannettaz, à Paris, ont constaté que tous ces échantillons contenaient une proportion notable d'acide phosphorique (8 à 10 pour 100, d'après M. Nicolajew). Cependant M. Nordenskiöld a trouvé, dans la collection royale de Stockholm, un certain nombre d'échantillons qui, renfermant 60 pour 100 d'oxyde de plomb et 10 pour 100 d'oxyde de cuivre, sont à peu près dépourvus d'acide phosphorique, tandis que d'autres en contiennent jusqu'à 16 pour 100 ([3]).

([1]) D'après de nouveaux essais de M. Damour, ces masses à éclat cireux appartiennent à un phosphochromate de plomb et de cuivre, où la proportion de cuivre est d'autant plus considérable que la couleur est plus foncée. Elles paraissent analogues à la substance dont M. Pisani a publié l'analyse dans le t. III, p. 196, *Ann.* 1880, *du Bulletin de la Société Minéralogique* et voisines du Chrom-Phosphorkupferbleispath de John.

([2]) *Ofversigt af Kong. Vetenskaps-Akademiens Förhandlingar,* 1867, n° 10.

([3]) *Poggendorff's Annalen,* 1869, vol. 147, p. 303.

Il nous semble donc rationnel d'admettre que, l'acide phosphorique n'ayant pas sans doute échappé à Berzélius dans son analyse, on conserve l'ancien nom de Vauquelinite à la variété, *excessivement rare,* renfermant uniquement de l'acide chromique, dont l'association avec la Laxmannite a été signalée par M. Nordenskiöld, tandis que le nom de Laxmannite s'appliquerait à la variété phosphorifère, beaucoup plus répandue dans les collections de l'Europe. Quant aux cristaux éclatants de Laxmannite, d'un vert d'épidote, dont la forme extérieure diffère de celle des cristaux les plus communs, ils sont eux-mêmes fort rares, et il n'en existe guère, à notre connaissance, de véritables représentants que dans la Collection royale de Stockholm.

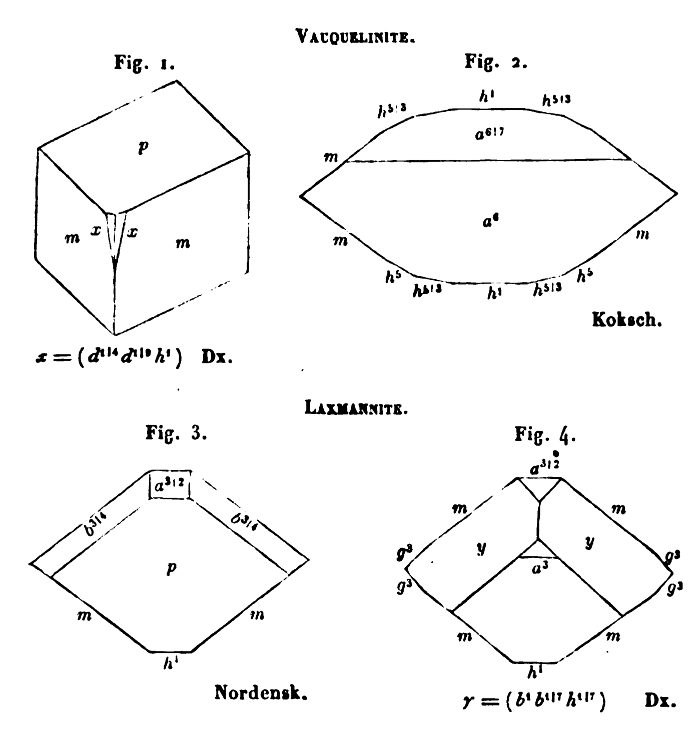
En comparant les incidences obtenues par M. de Kokscharow et par moi, sur les cristaux ordinaires de Béré-sowsk, avec celles de M. Nordenskiöld qui se rapportent à la Laxmannite d'un vert clair, j'ai trouvé que les divergences entre les angles calculés et les angles observés atteignaient leur minimum en partant d'un prisme clinorhombique de 109° 35′ dont les deux diagonales et la hauteur sont entre elles dans le rapport,

$$D : d : h = 587,118 : 809,501 : 1261,169.$$

L'inclinaison $d : h$	149° 13′
Angle plan de la base	71° 54′ 20″
Angle plan des faces latérales	134° 3′ 47″

Les combinaisons de formes observées sont, pour la Vauquelinite, d'un vert sombre : m (110), p (001), $x = (d^{1/4}\, d^{1/9}\, h^1) = (13.5.2)$, *fig* 1, Dx; m (110), h^1 (100), p (001), a^1 ($\bar{1}01$), Dx; m (110), h^3 (320), $h^{5/3}$ (410), h^1 (100), a^6 ($\bar{1}06$), $a^{6/7}$ ($\bar{7}06$), *fig.* 2, Koks.; pour la Laxmannite d'un vert clair : m (110), h^1 (100), p (001), $a^{3/2}$ ($\bar{2}03$), $b^{3/4}$ ($\bar{2}23$), *fig.* 3, Nordensk.; m (110), h^1 (100), g^3 (120), p (001), a^3 ($\bar{1}03$), $a^{3/2}$ ($\bar{2}03$), $y = (b^1\, b^{1/7}\, h^{1/7}) = a_{1/7}$ ($\bar{4}37$), *fig.* 4, Dx. M. de Kokscharow a en outre observé les

prismes verticaux douteux $h^{13|5}$ (940) et $g^{5|2}$ (370). Vers 1824, Haidinger a signalé, comme trouvée à Pontgi-



baud (1), Puy-de-Dôme, une macle formée par deux individus mh^1p, assemblés suivant la face a^1, qui paraît fort rare, mais que j'ai rencontrée sur un ou deux cristaux de Bérésowsk.

(1) Selon toute probabilité, la macle décrite par Haidinger provenait d'un échantillon offrant de très petits cristaux d'un vert foncé, implantés sur une masse de pyromorphite arsénifère d'un vert clair. Cette masse aurait été achetée autrefois à Heuland, comme provenant de Pontgibaud, par le minéralogiste Allan, d'Édimbourg, dont la célèbre collection fait maintenant partie de celle du *British Museum*. J'y ai vu l'échantillon en question en 1876; mais depuis cette époque, malgré toutes mes démarches auprès des anciens propriétaires ou exploitants des mines de Pontgibaud et de Roziers, je n'ai jamais pu retrouver la trace, ni même la tradition de la Vauquelinite française.

Le Tableau suivant donne la correspondance des angles calculés d'après mes données avec les angles mesurés par Haidinger (H.), MM. de Kokscharow (K.) et Nordenskiöld (N.), et par moi-même (Dx).

Calculé.	Mesuré : Vauquelinite.	Mesuré : Laxmannite.
* $m\,m$ 109° 35′ avant	109° 35′ moy. Dx. 109° 55′ moy. K.	110° 31′ 30″ N. 108° 40′ à 109° Dx.
$m\,h^1$ 144° 47′ 30″	144° 53′ à 145° 4′ Dx. 144° 52′ à 145° 23′ K.	144° 0′ Dx.
$h^1\,h^{5/3}$ 170° 0′	170° 0′ moy. K.	»
$h^1\,h^{13/5}$ 162° 35′	163° env. K.	»
$h^1\,h^5$ 154° 48′	154° 45′ 30″ moy. K.	»
$h^{5/3}\,h^5$ adj. 164° 48′	164° 45′ env. K.	»
$h^{5/3}\,h^5$ sur h^1 144° 48′	144° 46′ env. K.	»
$h^{5/3}\,h^{5/3}$ sur h^1 160° 0′	»	»
$h^5\,h^5$ sur h^1 129° 37′	129° 31′ moy. K.	»
$h^1\,g^3$ 125° 19′	»	»
$h^1\,g^{5/2}$ 121° 16′	121° 42′ moy. K.	»
$m\,g^3$ adj. 160° 31′ 30″	»	160° 30′ Dx.
$m\,m$ 70° 25′ côté	»	69° 34′ N. 69° 34′ et 70° 30′ Dx.
$p\,h^1$ antér. 149° 13′	148° moy. Dx. 149° 0′ env. H.	»
$p\,a^6$ adj. 170° 18′	»	»
$a^6\,h^1$ opposé 139° 31′	138° 7′ moy. K.	»
$p\,a^3$ adj. 154° 22′	»	154° env. Dx.
$a^3\,h^1$ adj. 56° 25′	»	»
$p\,a^{3/2}$ adj. 101° 27′	»	101° 30′ env. N. 100 à 101° Dx.
$a^{3/2}\,h^1$ adj. 109° 20′	»	»
* $p\,a^1$ adj. 67° 0′	66° 50′ à 67° Dx.	»
$a^1\,h^1$ adj. 143° 47	»	»
$p\,a^{6/7}$ adj. 58° 53′	»	»
$a^{6/7}\,h^1$ adj. 151° 54′	151° 8′ moy. K.	»
$p\,h^1$ post. 30° 47′	31° 40′ env. Dx.	»
$p\,d$ 134° 0′ (macle de Haiding.)	134° 30′ env. H.	»

Calculé.	Mesuré : Vauquelinite.	Mesuré : Laxmannite.
*pm antér. 134°35′	134°4′ moy. Dx. / 134°35′ net, Dx.	134°25′ N. / 133°54′ Dx.
$pb^{3/4}$ adj. 96°47′	»	96°53′ 30″ N.
pm postér. 45°25′	45°10′ moy. Dx.	45°36′ 30″ N. / 46°35′ moy. Dx.
$b^{3/4}m$ adj. 128°38′	»	128°43′ N.
px adj. 148°45′	148° à 149° Dx.	»
py adj. 109°54′	»	110° à 110°40′ Dx.
xx adj. 151°52′	»	»
yy adj. 94°57′	»	95° moy. Dx.
ma^1 adj. 131°28′	132°40′ env. Dx.	»
mx adj. 158°44′	»	158°40′ moy. Dx.
ym adj. 115°6′	»	114°27′ moy. Dx.
ym antér. 64°54′	»	65°18′ moy. Dx.
ym antér. adj. 110°58′	»	111° moy. Dx.

$$x = (d^{1/4}\, d^{1/9}\, h^1) \quad y = (b^1\, b^{1/7}\, h^{1/7}) = a_{1/7}.$$
$$(13.5.2) \qquad\qquad (437)$$

Il est probable que les minéraux décrits par John en 1845 (¹), sous le nom de *Chrom-Phosphorkupferbleispath*, et par Hermann (²) sous celui de *Phosphorchromit* sont très voisins de la Vauquelinite, s'ils ne sont pas un mélange de Vauquelinite et de pyromorphite.

(¹) *Neues Jahrbuch für Mineralogie*, etc. 1845, p. 66.
(²) *Journal für praktische Chemie*, 1870.

SUR L'ESSENCE DE LICARI KANALI OU ESSENCE DE BOIS DE ROSE FEMELLE;

PAR M. HENRI MORIN.

Sous la dénomination commerciale d' « Essence de Linaloës », donnée à un produit similaire d'origine mexicaine et provenant du bois de citron, on a importé de la Guyane française une huile essentielle dont est imprégné le *Licari Kanali*, ou bois de rose femelle (*Licari guianensis*). Un échantillon de ce bois de la Guyane, qui accompagnait l'envoi de l'essence, a été comparé avec un bois type des collections des colonies; il résulte de cet examen qu'il y a lieu de le spécifier sous le nom d'*Acrodiclidium* (sp.) du sous-ordre des Laurinées.

L'essence se prépare à Cayenne en distillant le bois de Licari Kanali en présence de l'eau : telle qu'elle est livrée au commerce de la parfumerie, elle constitue un liquide limpide, peu coloré, plus léger que l'eau, possédant une odeur aromatique agréable, rappelant à la fois le parfum de la rose et celui du citron. Au contact des corps en ignition elle brûle avec une flamme fuligineuse. Elle contient une petite quantité d'eau en dissolution. Exposée à la température de — 20°, elle ne se concrète pas; elle se trouble seulement par la congélation de l'eau sous forme d'aiguilles microscopiques.

Pour obtenir à l'état de pureté l'essence de Licari Kanali, il est nécessaire de la débarrasser d'abord de toutes traces d'humidité par un contact prolongé avec du chlorure de calcium desséché, on la distille ensuite sur du chlorure de calcium récemment fondu. Elle passe à la distillation

presque en totalité à une température constante, et, au moyen d'une rectification convenable, on recueille un liquide incolore qui bout régulièrement à $+198°$ à la pression de 755^{mm}. Sa densité est de 0,868 à $+15°$. Son pouvoir rotatoire, déterminé au moyen du polarimètre Laurent avec la lumière du gaz salé et à la température de $+15°$, est lévogyre et égal à $-19°$.

L'essence de Licari Kanali est soluble dans l'alcool, l'éther et la glycérine. La potasse ne l'altère pas.

Le brome agit vivement sur elle, avec dégagement d'acide bromhydrique si ce métalloïde a été employé en excès. L'iode se comporte d'une façon analogue.

L'action de l'acide nitrique avec le concours de la chaleur est très énergique; il se forme des produits complexes avec dégagement d'abondantes vapeurs rutilantes.

Au contact de l'acide sulfurique concentré, l'essence s'échauffe très fortement et prend une coloration brune; le produit ainsi obtenu, et privé par des lavages à l'eau de toutes traces d'acides, devient visqueux sous l'action de la chaleur.

De l'essence pure anhydre a été conservée pendant dix mois sans altération dans une atmosphère d'oxygène sec : une expérience comparative faite en présence d'une petite quantité d'eau a démontré qu'il y avait absorption d'oxygène dans ces conditions, et l'essence s'était colorée en s'épaississant.

L'analyse élémentaire assigne à l'essence de Licari Kanali une composition identique à celle du camphre de Bornéo.

La moyenne de six analyses concordantes, effectuées sur les produits de deux rectifications distinctes et à point d'ébullition constant à $+198°$, donne le résultat suivant :

		Calculé pour $C^{20}H^{18}O^2$.
Carbone	77,77	77,92
Hydrogène	11,90	11,69
Oxygène	»	10,39
		100,00

Traitée par le chlorure de zinc fondu, l'essence se dédouble en eau et en un hydrocarbure dont l'analyse correspond à la formule $C^{20}H^{16}$. Cette décomposition a lieu avec une brusque élévation de température; il se produit en même temps un carbure d'hydrogène de pareille composition, de consistance visqueuse et dont l'odeur rappelle celle de la térébenthine.

L'acide phosphorique anhydre agit d'une manière semblable, mais avec une plus vive réaction, qu'il importe de modérer pour éviter la production d'isomères de l'hydrocarbure $C^{20}H^{16}$.

L'essence de Licari Kanali paraît donc, comme les essences de cajeput et d'*Osmitopsis astericoides,* être un isomère du camphre de Bornéo susceptible de former de même, par déshydratation, un carbure d'hydrogène dont la composition répond à la formule $C^{20}H^{16}$.

La composition de l'essence du Licari Kanali s'affirme du reste par la formation d'un chlorhydrate défini obtenu par l'action de l'acide chlorhydrique. Dans ce but, on dispose dans un flacon une mince couche d'essence à la surface d'une solution aqueuse et saturée d'acide chlorhydrique. On expose à la lumière solaire et, après une semaine de contact, on agite de temps en temps, d'abord doucement puis ensuite de plus en plus vivement pour mélanger intimement les deux liquides. Au bout d'un mois on syphonne la couche inférieure aqueuse, que l'on remplace par une solution saturée d'acide chlorhydrique, et on renouvelle le traitement précédent pendant un autre mois. Il est préfé-

rable, surtout en hiver, de prolonger l'action de l'acide chlorhydrique pour être sûr que la réaction est complète. On isole alors la couche supérieure qui est fortement colorée et constitue le produit de la réaction de l'acide chlorhydrique sur l'essence de Licari Kanali. On enlève l'excès d'acide par des lavages à l'eau, ensuite en agitant avec une dissolution faible de potasse, et on élimine ce dernier réactif par l'eau.

Le produit ainsi obtenu ne peut être distillé à feu nu, car il se décompose par la chaleur en dégageant de l'acide chlorhydrique, cependant on constate qu'à la température de + 100° il n'y a pas de décomposition. On a mis à profit cette propriété pour rectifier ce chlorhydrate en le distillant au bain-marie dans le vide avec un excès d'eau. Bien que ce procédé ne fournisse avec difficulté qu'une minime quantité de produit à chaque opération, on a pu néanmoins en isoler ainsi une quantité suffisante à l'état de pureté.

Le chlorhydrate pur constitue un liquide incolore, possédant une odeur aromatique agréable légèrement camphrée; sa densité est de 1,069 à la température de + 16°; il est optiquement neutre.

L'analyse élémentaire a donné le résultat suivant correspondant à la formule $C^{20}H^{16}, 2HCl$:

			Théorie pour $C^{20}H^{16}, 2HCl$.
Carbone		57,28	57,41
Hydrogène		8,76	8,62
Chlore	34,02; 34,36;	34,20	33,97

Dans la réaction de l'acide chlorhydrique sur l'essence de Licari Kanali, deux équivalents d'eau (2HO) sont donc remplacés par deux équivalents d'acide chlorhydrique (2HCl) pour former un chlorhydrate possédant la même composition que le chlorhydrate de citrène et la même altérabilité

par la chaleur. La conformité de ces deux chlorhydrates se retrouve encore dans la facilité avec laquelle tous deux sont décomposés par les alcalis sous l'influence de la chaleur avec formation d'un hydrocarbure de la formule

$$C^{20}H^{16}.$$

En effet, en distillant le chlorhydrate préparé par la réaction de l'acide chlorhydrique sur l'essence de Licari Kanali avec un excès de chaux hydratée, on obtient un hydrocarbure qui, rectifié une seconde fois dans les mêmes conditions, est complètement exempt de chlore. En ayant soin, à chaque opération, de ne recueillir que les produits de distillation qui passent au-dessous de la température de $+175^\circ$, on sépare par une dernière rectification sur la poudre de zinc un produit qui distille à $+168^\circ$-172° à la pression de 765^{mm}.

L'analyse de ce produit concorde complètement avec la formule $C^{20}H^{16}$.

Cet hydrocarbure est un liquide incolore, très mobile, d'une odeur particulière, légèrement aromatique; sa densité est de 0,835 à la température de $+18^\circ$; il est sans action sur la lumière polarisée. Son point d'ébullition et surtout sa densité paraissant établir une différence avec le citrène (D citrène = 0,8569), je propose de donner à cet hydrocarbure le nom de *licarène*.

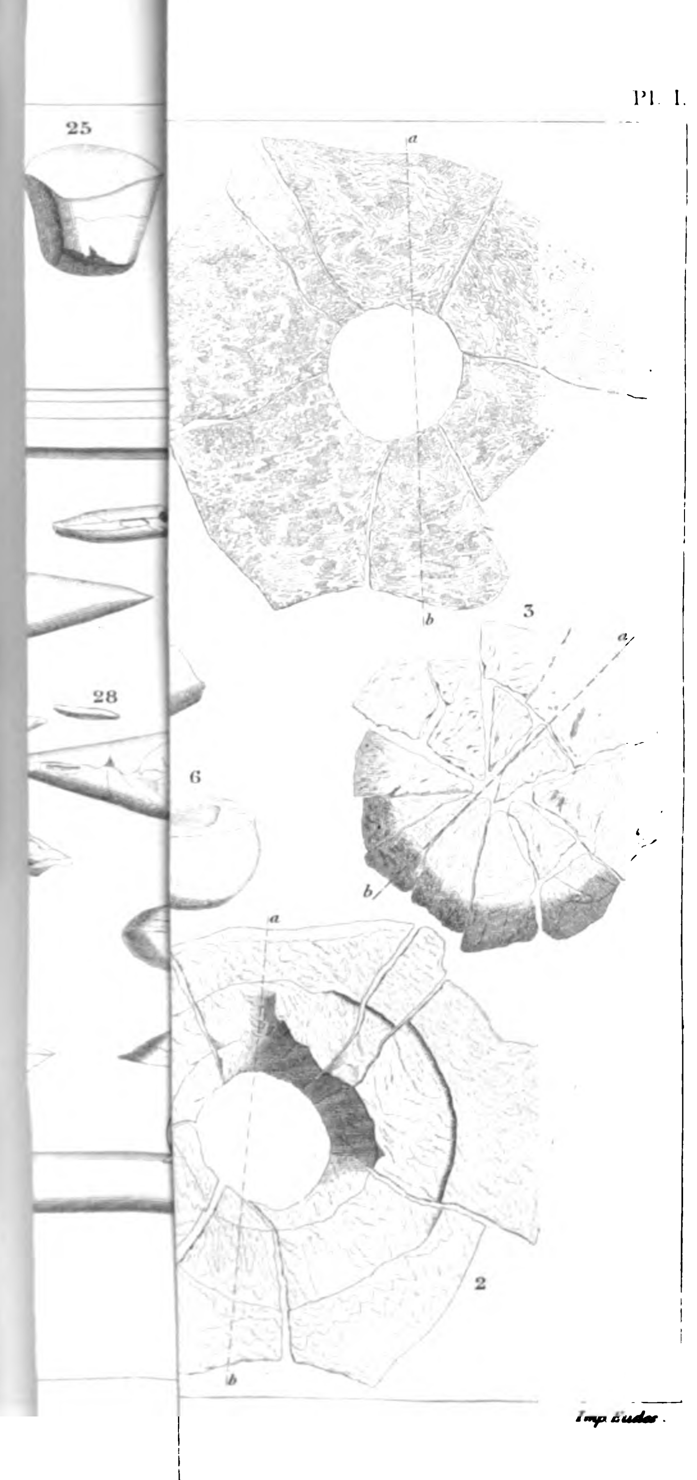
L'action prolongée de la chaleur sur ce carbure d'hydrogène donne lieu, avec une grande facilité, à la formation d'isomères dont les points d'ébullition vont constamment en augmentant; aussi, dans sa préparation, les distillations successives occasionnent-elles un rendement de plus en plus faible. L'action de certains chlorures est encore plus sensible; c'est ainsi que, par un autre mode de préparation du licarène, en faisant réagir l'essence de Licari Kanali sur le chlorure de zinc fondu, on ne recueille qu'une faible quantité de produits distillant à basse tem-

pérature, tandis que la majeure partie des hydrocarbures obtenus distille graduellement jusqu'à + 310° et au delà, avec formation d'isomères et très probablement de polymères.

En résumé, d'après les réactions du chlorure de zinc fondu et de l'acide chlorhydrique sur l'essence de Licari Kanali, on pourrait considérer cette essence $C^{20}H^{18}O^{2}$ comme l'hydrate $C^{20}H^{16}$, $2HO$ d'un hydrocarbure particulier, le *licarène* $C^{20}H^{16}$, isomère du térébenthène.

En terminant, il y a lieu de signaler l'observation suivante: un mélange d'essence de Licari Kanali, d'alcool et d'acide nitrique, fait dans les proportions indiquées pour la préparation de l'hydrate de térébenthine, reste limpide pendant plusieurs semaines. Il se trouble ensuite peu à peu pour laisser surnager finalement une couche d'un liquide insoluble dans l'eau, et possédant un pouvoir rotatoire dextrogyre, tandis que l'essence de Licari Kanali dévie à gauche les rayons de la lumière polarisée.

Pl. I.



Imp. Eudes.

RECHERCHES SUR LA CHLORURATION DE L'EAU DE MER ;

PAR M. BOUQUET DE LA GRYE.

Pendant le voyage que je viens de faire à l'île Campbell, je me suis occupé, tant à l'aller qu'au retour, de rechercher la salure et la densité de l'eau de mer.

Ce genre d'étude a appelé depuis longtemps l'attention des météorologistes. Ils pensaient avec raison qu'il devait y avoir une relation intime entre la salure de l'Océan et les courants qui le sillonnent, mais les procédés d'investigation pouvant donner des chiffres exacts n'avaient encore été employés que dans les laboratoires et sur des échantillons rapportés en petit nombre.

Or le procédé de Mohr pour la recherche des chlorures, qui a été vulgarisé par M. Roux, pharmacien de la Marine, est non seulement exact, mais il peut être employé à bord dans toutes les circonstances. Il n'exige ni pesées ni précautions difficiles à prendre : on note le moment où un changement de teinte se fait dans la liqueur additionnée de bichromate de potasse, et une lecture sur un tube gradué, ou le comptage des gouttes de la liqueur d'essai, suffit pour donner, à un centigramme près, le poids du chlore contenu dans 1^{lit} d'eau de mer.

En 1859, dans une mission ayant pour but l'étude des marées de la Charente, j'avais déjà employé ce procédé pour faire plusieurs centaines de dosages ; j'en connaissais la valeur, mais il était important, avant de le préconiser pour nos bâtiments, de l'essayer dans les circonstances où nous allions nous trouver, c'est-à-dire en passant successivement sur plusieurs navires dans un voyage autour du monde.

L'expérience me semble aujourd'hui concluante ; malgré

les mauvais temps résultant d'une traversée de l'Océan indien pendant la mousson de S.-O., du passage du Pacifique nord en hiver et de la traversée de New-York en France au mois de mars, les essais ont marché toujours régulièrement à bord de six navires différents. Aucun tube, aucune pipette n'a même été brisé.

Avec quelque habitude, on arrive à faire des dosages malgré le roulis et l'on obtient la chloruration d'un échantillon d'eau de mer lorsqu'on se tient difficilement debout sur le pont et lorsqu'il est impossible de faire une lecture exacte sur l'échelle d'un densimètre.

Les tableaux ci-joints contiennent les résultats de ces expériences.

Avant de montrer les conséquences qu'on peut en déduire, il convient d'indiquer la marche suivie dans les opérations.

Pour la prise de l'eau de mer il n'y a aucune difficulté : on doit seulement la puiser à bord, en avant des tuyaux du condenseur.

Le plus souvent, l'opérateur trouvera avantageux de prendre lui-même son échantillon, en faisant passer par le hublot de sa cabine un long tube en fer-blanc amarré au bout d'une ligne.

Lorsqu'on file 13 nœuds on peut ainsi ramener facilement 1^{lit} d'eau de mer, tandis qu'il faudrait quelque adresse pour haler du pont avec une telle vitesse un seau à moitié plein d'eau.

Le mesurage de l'eau de mer était fait avec une pipette de 10^{cc}. Sa capacité exacte avait été déterminée au moyen d'une pesée du mercure qu'elle pouvait contenir, puis le volume avait été ramené à la température de 20° que j'avais adoptée pour tous les essais, et une table de correction servait à tenir compte de la dilatation de l'eau de mer et de celle de la pipette.

Ce tableau, fait pour une eau de mer normale, c'est-à-

dire contenant 20^gr de chlore par litre d'eau de mer, montre que les corrections relatives à la température ne sont point négligeables; elles vont à près de 0^cc,03 pour 20°, et comme à chaque centimètre cube d'eau de mer correspondent 2 unités de chlore, l'erreur sur le résultat dans une eau normale serait de 0^gr,06 par litre, s'il n'y avait point, en général, une compensation due à une correction analogue pour la liqueur titrée.

A. — Tableau des volumes d'eau de mer normale contenus dans la pipette a eau de mer.

°	cc	°	cc
0......	10,0267	16......	10,0085
1......	10,0264	17......	10,0065
2......	10,0260	18......	10,0045
3......	10,0254	19......	10,0023
4......	10,0247	20......	10,0000
5......	10,0239	21......	9,9976
6......	10,0230	22......	9,9951
7......	10,0220	23......	9,9926
8......	10,0209	24......	9,9901
9......	10,0197	25......	9,9875
10......	10,0184	26......	9,9848
11......	10,0170	27......	9,9820
12......	10,0154	28......	9,9791
13......	10,0138	29......	9,9761
14......	10,0121	30......	9,9731
15......	10,0103		

Lorsque l'on a versé dans un verre à expérience le contenu de la pipette et que l'on a noté la température de l'eau de mer, il faut saturer le liquide avec une solution d'azotate d'argent.

M. Roux disait autrefois qu'il était bon d'employer des liqueurs titrées entre $\frac{15}{1000}$ et $\frac{21}{1000}$; cette recommandation conserve bien sa valeur pour les dosages les plus exacts;

on pourrait même avec avantage descendre à $\frac{10}{1000}$, mais une considération domine tout à bord, la nécessité de n'employer que le plus faible volume possible de liqueur titrée.

Si les essais doivent être fréquents (les eaux étant analysées, par exemple, toutes les heures), et cela arrivera lorsqu'on voudra faire servir la chloruration à déceler l'approche d'une côte, on peut employer des doses d'azotate beaucoup plus fortes que celles indiquées ci-dessus.

En faisant une liqueur au $\frac{1000}{47,887}$, c'est-à-dire en mettant $47^{gr},887$ par litre d'eau distillée, 1 centimètre de cette solution sature $0^{gr},01$ de chlore, c'est-à-dire qu'à chaque centimètre versé correspond 1^{gr} de chlore par litre dans l'essai qu'on va faire.

L'approximation du dosage pourra alors aller à $0^{gr},02$ de chlore par litre, et avec un flacon de liqueur titrée d'une contenance d'un litre on aura de quoi faire 50 essais.

Pour obtenir cette liqueur titrée, on ne peut à bord peser ni l'azotate d'argent ni l'eau distillée (du reste, en pesant l'eau, la correction due à la température serait maximum). Le seul procédé pratique consiste à emporter avec soi une série de flacons bouchés à l'émeri contenant chacun la moitié de $47^{gr},887$, soit $23^{gr},943$; chaque pesée aura été faite avec tous les soins possibles et l'azotate séché au préalable. On aura ainsi de quoi faire soit des solutions fortes (n° 1) ou des solutions faibles (n° 2), selon le cas.

La solution doit, du reste, être préparée en versant dans un grand verre le contenu de 1 ou de 2 flacons, puis, après avoir jeté sur les cristaux l'eau qui aura servi à laver à plusieurs reprises ces flacons, on puisera avec une pipette graduée cette eau de lavage (bientôt saturée d'azotate) lorsqu'elle est revenue à la température ambiante.

Après chaque prise, qui doit absorber presque toute la liqueur, on versera dans le verre une nouvelle quantité d'eau distillée, si bien qu'au bout de quelques prises le

verre lui-même est purgé de toute trace d'azotate et le sel a passé en entier dans le flacon de liqueur titrée à l'état de solution dans un volume d'eau connu. Il suffit alors de compléter ce volume à 1^{lit}.

De grandes pipettes de 100^{cc} bien étalonnées, munies de tubes épais en verre de 3^{mm} de diamètre intérieur, seront fort commodes pour cette opération.

Dans les conditions où a été faite la solution, le titrage n'est évidemment exact qu'à la température initiale : il faut donc avoir des tables de corrections pour les autres températures.

L'emploi des liqueurs titrées n° 1 ou n° 2 m'a donné les résultats les meilleurs, lorsque je me suis servi d'une pipette pouvant contenir la quantité de solution titrée suffisante pour saturer presque tout le chlore de l'eau de mer, et d'un long tube gradué d'un volume total de 3^{cc} ou 4^{cc}.

Avec la liqueur titrée n° 1 la pipette avait 18^{cc}, elle répondait par suite à 18 unités de chlore.

Avec la liqueur n° 2 sa contenance était double.

Les deux tableaux suivants serviront à corriger les écarts dus à la différence de température. Je les ai construits pour 20° comme les premiers, mais une simple différence les ramènerait à 15° si l'on adoptait cette autre température.

TABLEAUX DE CORRECTION DES VOLUMES DE LIQUEUR TITRÉE.

Liqueur titrée n° 1 (47^{gr},887 par litre), pipette de 18^{cc}.

Température.	Correction.	Température.	Correction.
°	cc	°	cc
0.......	+ 0,038	6.......	+ 0,036
1.......	+ 0,038	7.......	+ 0,034
2.......	+ 0,039	8.......	+ 0,033
3.......	+ 0,039	9.......	+ 0,032
4.......	+ 0,038	10.......	+ 0,030
5.......	+ 0,037	11.......	+ 0,028

Température.	Correction.	Température.	Correction.
°	cc	°	cc
12.......	+ 0,026	23.......	— 0,012
13.......	+ 0,023	24.......	— 0,017
14.......	+ 0,020	25.......	— 0,022
15.......	+ 0,017	26.......	— 0,026
16.......	+ 0,014	27.......	— 0,031
17.......	+ 0,011	28.......	— 0,036
18.......	+ 0,008	29.......	— 0,041
19.......	+ 0,004	30.......	— 0,047
20.......	0,000	31.......	— 0,053
21.......	— 0,004	32.......	— 0,060
22.......	— 0,008		

Liqueur titrée n° 2 (23gr,943 *par litre*), *pipette de* 36cc.

Température.	Correction.	Température.	Correction.
°	cc	°	cc
0.......	+ 0,057	17.......	+ 0,019
1.......	+ 0,059	18.......	+ 0,015
2.......	+ 0,059	19.......	+ 0,007
3.......	+ 0,069	20.......	0,000
4.......	+ 0,060	21.......	— 0,007
5.......	+ 0,060	22.......	— 0,015
6.......	+ 0,059	23.......	— 0,023
7.......	+ 0,058	24.......	— 0,031
8.......	+ 0,056	25.......	— 0,040
9.......	+ 0,053	26.......	— 0,049
10.......	+ 0,050	27.......	— 0,058
11.......	+ 0,047	28.......	— 0,068
12.......	+ 0,044	29.......	— 0,077
13.......	+ 0,040	30.......	— 0,087
14.......	+ 0,035	31.......	— 0,097
15.......	+ 0,030	32.......	— 0,107
16.......	+ 0,025		

En général, on n'aura pas besoin de corriger la capacité des petits tubes divisés de la variation due à la différence de température : la correction serait insignifiante. Cepen-

dant, si la solution a été faite à une température extrême, comme pour 3^{cc}, on aurait une erreur de $0^{gr},01$ dans le dosage; il faudrait en tenir compte.

Mais ce qu'il ne faudra point oublier surtout, c'est l'étalonnage de toutes les pipettes; il est rare que le fabricant le fasse exactement.

Pour avoir la quantité de liqueur titrée nécessaire pour parfaire la saturation du chlore et amener l'eau de mer au changement de teinte, j'ai longtemps compté le nombre des gouttes au delà d'un volume constant, et ce procédé est souvent recommandé, mais j'ai reconnu bien des fois qu'il était impossible d'avoir des gouttes de grosseur uniforme. Ainsi il fallait, suivant la température, de 210 à 230 gouttes pour faire 10^{cc}; chaque goutte valait donc $0^{cc},043$ ou $0^{cc},046$; pour 3^{cc}, c'est-à-dire pour 65 gouttes, on pouvait avoir $2^{cc},79$ ou $2^{cc},99$: l'erreur du dosage pouvait donc être de $0^{gr},20$ en employant la liqueur titrée la plus forte, et de $0^{gr},10$ avec la plus faible. En outre, une différence d'une goutte, $0^{cc},043$, peut donner pour le moins une erreur de $0^{gr},02$.

Le tube gradué n'offre aucun de ces inconvénients; on fait les lectures au $\frac{1}{100}$ de centimètre cube et avec de l'habitude on ramène la liqueur aiguisée de bichromate exactement à la même teinte.

J'ai employé aussi des liqueurs décimes, pour la saturation du chlore au delà des 18^{cc}, mais je ne saurais les recommander; non seulement on charge son bagage de flacons et de pipettes supplémentaires, mais on n'a guère mieux qu'avec la liqueur titrée n° 2. Une liqueur tierce serait bien préférable, mais encore revient ici la question de préparation; un flacon de 1^{lit} ne servirait qu'à 16 dosages, ce qui est tout à fait insuffisant, car il est bien rare qu'on ne soit amené à faire au moins quatre opérations par jour, deux le matin et deux le soir, et tous les quatre jours on serait ainsi obligé de renouveler sa li-

queur titrée, ce qui est quelquefois impossible s'il y a du roulis.

Enfin, pour éviter de me servir d'eau distillée, j'ai essayé de faire des analyses avec des poids déterminés d'azotate d'argent pesé sec. On versait alors l'eau de mer sur l'azotate jusqu'à faire disparaître la couleur rouge du chromate d'argent.

Malgré les précautions employées les résultats ont été peu satisfaisants ; il fallait de fortes doses d'azotate et aussi employer jusqu'à 30^{cc} d'eau de mer pour que l'on pût distinguer quelque chose ; le précipité était alors très abondant relativement au volume de la liqueur, et chaque résultat ne présentait point avec le suivant la liaison que donne l'emploi d'une même liqueur titrée, chaque erreur étant absolue. Le seul avantage était de ne point nécessiter d'eau distillée.

Pendant les voyages, il y a en effet quelques difficultés à se procurer de cette eau ; à bord des paquebots ou des navires de guerre sur lesquels nous étions embarqués cela était parfaitement impossible.

Ces bâtiments sont pourtant tous munis d'un appareil distillatoire *qui fonctionne*, mais les secousses de la mer provoquent, paraît-il, des entraînements, et au point de vue chimique l'eau sort du réfrigérant beaucoup plus chlorurée qu'une eau de source ordinaire.

Quant à l'eau des caisses, elle est plus chargée encore de chlore, les caliers ayant la consigne d'y verser une petite quantité d'eau de mer pour lui donner du goût.

Pour faire des liqueurs titrées dans ces conditions, voici le seul procédé applicable : prendre 100^{cc} d'eau provenant de l'appareil distillatoire et en vérifier la chloruration comme s'il s'agissait d'une analyse ordinaire, puis verser dans $1^{lit},10$ de cette même eau la quantité d'azotate d'argent nécessaire pour obtenir la saturation ; au bout de deux jours le dépôt est fait au fond du flacon ou de la

carafe, et l'eau débarrassée de son chlore peut servir pour faire 1^{lit} de liqueur titrée.

Dans le cours de la traversée il m'est arrivé deux fois de ne pouvoir peser exactement la quantité d'azotate que je devais mettre dans la liqueur titrée; j'ai alors, au moyen de deux essais faits sur une solution approximative, ramené au moyen d'une liqueur plus concentrée cette solution au même titrage que l'ancienne.

On peut, pour vérifier si le titrage en sel d'argent varie, conserver dans un flacon une dissolution titrée de chlorure de sodium; on emploiera pour cela une liqueur contenant $3^{gr},296$ de sel marin pour 100^{cc} d'eau; 10^{cc} de cette solution sont alors saturés par 20^{cc} de liqueur titrée n° 1.

Mais la précaution la meilleure, celle en somme qui m'a permis de dresser la liste ci-jointe des proportions du chlore, a consisté à conserver dans des flacons quelques échantillons des eaux que je venais d'analyser.

Ces témoins devaient être essayés de nouveau à Paris et fournir une série de corrections, pour les chiffres courants que je ne tenais ainsi que comme provisoires.

Les résultats obtenus au moyen des liqueurs successives ont donné alors un autre contrôle qui rappelle celui que l'on emploie dans les nivellements lorsque l'on marche de portée en portée et que l'on a des repérages directs intermédiaires.

L'analyse des échantillons dont je parle, faite par les soins de MM. Debray et Kozubski dans le bureau d'essai de M. E. Dumas, a donné des chiffres s'accordant à $0^{gr},01$ ou $0^{gr},02$ de chlore par litre d'eau de mer avec ceux que j'obtenais de mon côté avec les pipettes qui avaient servi à bord, mais j'ai rapporté tous les résultats aux nombres trouvés à la Monnaie; ces derniers sont inscrits dans la table en gros caractères.

MISSION DE L'ILE CAMPBELL.

CHLORURATION ET DENSITÉ DE L'EAU DE MER OBTENUES PENDANT LE VOYAGE.

DATE ET POSITION DE L'OBSERVATION.	TEMPÉRATURE de la mer.	POIDS du chlore par litre d'eau de mer.	DENSITÉ obtenue au moyen du densimètre	DENSITÉ ramenée à 20°.	DENSITÉ à 20° obtenue par des pesées des échantillons	DENSITÉ conclue de la chloruration	DIFFÉRENCE.
1874.							
	°	gr					
21 juin, entre Pianosa et l'île d'Elbe	21,1	21,72	1,0280	1,0283	″	1,0291	+ 0,0008
24 juin, par le travers de Messine	19,8	21,72	1,0288	1,0288	″	1,0291	+ 0,0003
25 juin, lat. N. 35°45′, long. E. 19°40′	21,6	22,02	1,0291	1,0296	″	1,0299	+ 0,0003
26 juin, 7h30m M., lat. N. 33°55′, long. E. 24°15′	23,5	21,80	″	″	″	1,0293	″
» 4h S., lat. 33°30′, long. E. 25°2′	23,7	21,71	1,0287	1,0297	″	1,0291	— 0,0006
27 juin, 6h30m M., 32°0′, long. E. 28°55′	23,5	21,81	1,0285	1,0295	″	1,0293	— 0,0002
» 8h10m M., eaux vertes du Nil	24,0	21,00	1,0285	1,0295	″	0,0279	— 0,0016
» 11h30m, à 3 milles de Port-Saïd	25,4	19,45	1,0245	1,0260	″	1,0255	— 0,0005
Traversée de l'isthme de Suez.							
28 juin, 4h44m M., à 400m au N. des huttes, à 4m de Suez[1].	22,0	19,83	1,0266	1,0272	″	1,0261	— 0,0011
» 5h50m M., après la première station	22,5	19,77	1,0272	1,0279	″	1,0259	— 0,0020
» 6h25m M.	22,1	21,33	1,0281	1,0287	″	1,0284	— 0,0003
» 7h M., par le travers de la deuxième station.	22,1	21,62	1,0283	1,0289	″	1,0289	0,0000
» 7h30m M.	22,0	22,31	1,0288	1,0294	″	1,0300	+ 0,0006
» 8h M	22,0	22,41	1,0290	1,0296	″	1,0302	+ 0,0006
» 8h40m, 18 minutes après avoir passé devant un fortin	22,0	22,20	1,0300	1,0306	″	1,0299	— 0,0007

»	9h, après une station	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	»	[illegible]	— [illegible]
»	9h [illegible] M	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	»	[illegible]	[illegible]
»	10h 30m	22,8	[illegible]	1,0311	1,0319	»	[illegible]	+ 0,0002
»	11h 21m, au poteau, 37m,3	23,2	23,78	1,0322	1,0331	»	1,0324	— 0,0007
»	11h 52m, au poteau, 40m,1	23,5	25,36	1,0330	1,0339	»	1,0359	+ 0,0010
»	entrée du lac Timsah	23,5	29,34	1,0398	1,0407	»	1,0404	— 0,0003 (1)
»	sortie du lac Timsah	23,3	30,06	1,0402	1,0411	»	1,0412	+ 0,0000
»	au poteau, 46m,3	23,9	31,00	1,0425	1,0436	»	1,0424	— 0,0004
»	au poteau, 49m,6	24,0	32,35	1,0426	1,0437	»	1,0439	+ 0,0002
»	au poteau, 52m,6	24,4	33,65	1,0445	1,0457	»	1,0454	— 0,0003
»	au milieu des lacs amers	24,5	37,20	1,0500 (3)	»	»	1,0493	»
»	à la sortie des lacs amers	24,5	37,47	1,0500	»	1,04946	1,04939	— 0,00007
»	balise, n° 31	24,5	33,26	1,0441	1,0423	»	1,0450	»
»	balise, 73m,2	24,5	34,31	1,0398 (4)	1,0409	»	1,0462	»
»	poteau, 82m,6	23,0	23,64	1,0355	1,0363	»	1,0322	— 0,0041
»	en rade de Suez	22,0	23,64	1,0320	1,0326	»	1,0322	— 0,0004

Mer Rouge.

29 juin,	golfe de Suez, 7h 10m M.	21,5	22,15	1,0320	1,0324	»	1,0298	— 0,0026
»	à 30 milles dans le SSE de Jubbal	22,5	22,36	1,0301	1,0308	»	1,0302	— 0,0004
30 juin,	7h M. à 30m du Dedalus	23,8	22,17	1,0291	1,0301	»	1,0299	— 0,0002
»	4h 30m S., lat. N. 23°15', long. E. 34°36	24,8	22,17	1,0291	1,0304	»	1,0299	— 0,0005

(1) Les distances sont comptées en milles marins.

(2) La formule n'est plus applicable ici, je me sers de la table.

(3) Le densimètre est arrivé à l'extrémité de l'échelle.

(4) Il y a dû avoir ici une erreur de cinq unités, il faisait du reste presque nuit; les trois observations des balises 31, 73m,3 et du poteau 82m,6 sont douteuses.

MISSION DE L'ILE CAMPBELL.

CHLORURATION ET DENSITÉ DE L'EAU DE MER OBTENUES PENDANT LE VOYAGE (SUITE).

DATE ET POSITION DE L'OBSERVATION.	TEMPÉRATURE de la mer.	POIDS du chlore par litre d'eau de mer.	DENSITÉ obtenue au moyen du densimètre	DENSITÉ ramenée à 20°.	DENSITÉ à 20° obtenue par des pesées sur des échantillons	DENSITÉ conclue de la chloruration	DIFFÉRENCE.
1er juillet, 7h M., lat. N. 20° 21′, long. E. 36° 26′	° 26,4	gr 〃	1,0272	1,0290	1,0293	〃	〃
» midi, lat. N. 19° 37′, long. E. 36° 59′	26,2	22,187	1,0272	1,0289	〃	1,0290	+ 0,0010
» 2h, lat. N. 19° 15′, long. E. 37° 8′	26,8	21,22	1,0270	1,0288	〃	1,0283	— 0,0005
2 juillet, au nord de Gebel Tyr	27,8	20,43	1,0276	1,0296	〃	1,0271	— 0,0025
» au sud de Gebel Tyr	28,2	20,53	1,0250	1,0273	〃	1,0273	0,0000
Océan indien.							
3 juillet, eau puisée près de Périm	24,4	〃	1,0262	1,0275	〃	〃	〃
	19,8	〃	1,0278	1,0278	〃	〃	〃
	25,0	20,06	1,0261	1,0276	〃	1,0266	— 0,0010
	25,0	20,04	1,0261	1,0276	〃	1,0266	— 0,0010
4 juillet, eau puisée à Aden	30,5	20,65	〃	〃	〃	1,0274	〃
5 juillet, au N. du cap Guardafui	29,7	20,86	1,0253	1,0281	〃	1,0278	— 0,0003
8 juillet, lat. N. 9° 38′, long. E. 64° 23′	27,0	20,84	1,0258	1,0277	〃	1,0278	+ 0,0001
9 juillet, 7h M., lat. N. 8° 28′, long. 68° 31′	27,0	19,79	1,0254	1,0273	〃	1,0269	— 0,0012
» 4h S., lat. N. 8° 8′, long. E. 69° 42′	27,2	20,07	1,0247	1,0267	〃	1,0266	— 0,0001
10 juillet, entre les Maldives et Ceylan, lat. N. 7° 20′, long. E. 73° 10′	26,5	19,97	1,0244	1,0261	〃	1,0264	+ 0,0003
» 4h S, lat. N. 6° 59′, long. E. 74° 42′	26,9	20,08	1,0244	1,0263	〃	1,0266	+ 0,0003
11 juillet, lat. N. 6° 0′, long. E. 77° 30′	25,0	20,41	1,0255	1,0270	〃	1,0271	+ 0,0001

14 juillet, 7h M., lat. N. 5°48', long. E. 81°5'	27,0	19,14	1,0244	1,0263	»	1,0266	+ 0,0003
» 4h S., lat. N. 5°18', long. E. 82°52'	27,3	19,47	1,0243	1,0263	»	1,0272	+ 0,0008
15 juillet, 8h M., lat. N. 5°00', long. E. 86°10', après une grande pluie	27,2	19,96	1,0235	1,0255	»	1,0256	+ 0,0001
» 4h45m S., lat. N. 5°52', long. E. 87°30'	27,2	»	1,0231	1,0251	»	»	»
16 juillet, 8h M., 5°50', long. E. 91°	27,2	19,88	1,0227	1,0247	»	1,0254	+ 0,0007
» 4h S., lat. N. 5°44', long. E. 92°30'	27,5	19,886	1,0227	1,0248	1,02640	1,02623	— 0,0014 + 0,00017
17 juillet, 7h M., entrée du detroit de Malacca	28,0	19,67	1,0232	1,0254	»	1,0257	+ 0,0003
» 4h30m S., lat. N. 4°45', long. E. 96°6'	28,8	18,94	1,0218	1,0243	»	1,0246	+ 0,0003
18 juillet, 8h M., lat. N. 2°26', long. O. 98°45'	28,5	19,47	1,0217	1,0240	»	1,0256	+ 0,0016
» 4h S., lat. N. 1°48', long. O. 99°50'	29,5	18,54	1,0230	1,0247	»	1,0240	— 0,0007
19 juillet, avant d'arriver à Singapour	28,9	17,80	1,0208	1,0233	»	1,0228	— 0,0005
21 juillet, detroit de Rhio	28,0	17,64	1,0210	1,0232	»	1,0226	— 0,0006
» au nord de Linga	28,31	17,54	1,0212	1,0235	»	1,0224	— 0,0011
22 juillet	28,0	17,33	1,0202	1,0224	»	1,0221	— 0,0003
23 juillet, 8h M., 90m au nord de Batavia	27,8	17,95	1,0215	1,0236	»	1,0230	— 0,0006
» 4h S., au nord de la rade	27,5	»	1,0216	1,0236	»	»	»
29 juillet, rade de Batavia	29,0	17,421	1,0210	1,0235	1,02223	1,02227	— 0,0011 + 0,00004
30 juillet, à 184 milles de Batavia	28,1	17,85	»	»	»	»	»
31 juillet, midi, lat. S. 6°42', long. E. 110°32'	28,2	18,88	1,0228	1,0251	»	1,0229	— 0,0022
1er août, 11h M., lat. S. 7°46', long. E. 113°16'	27,8	19,29	1,0231	1,0252	»	1,0252	0,0000
» au nord de Lombock	27,4	19,60	1,0238	1,0258	»	1,0257	— 0,0001
2 août, 11h M., à 9m de l'île Volcanique	27,4	20,01	1,0240	1,0260	»	1,0264	+ 0,0004
» 5h S., lat. S. 8°45', long. E. 117°20'	29,0	19,29	1,0230	1,0255	»	1,0252	— 0,0003
3 août, 11h M., lat. S. 8°30', long. E. 126°17'	27,2	19,57	1,0235	1,0255	»	1,0257	+ 0,0002
» 5h S. lat. S. 8°30', long. E. 127°20'	27,0	19,08	1,0235	1,0254	»	1,0249	— 0,0005
4 août. 5h S., à 40m à l'est de Kambing	26,5	19,55	1,0243	1,0260	»	1,0257	— 0,0003
5 août, 5h S., lat. S. 8°40', long. E. 127°15'	26,0	10,80	1,0245	1,0261	»	1,0260	— 0,0001

MISSION DE L'ILE CAMPBELL.

CHLORURATION ET DENSITÉ DE L'EAU DE MER OBTENUES PENDANT LE VOYAGE (SUITE).

DATE ET POSITION DE L'OBSERVATION.	TEMPÉRATURE de la mer.	POIDS du chlore par litre d'eau de mer.	DENSITÉ obtenue au moyen du densimètre	DENSITÉ ramenée à 20°.	DENSITÉ à 20° obtenue par des pesées sur des échantillons	DENSITÉ conclue de la chloruration	DIFFÉRENCE.
	°	gr					
6 août, 1h S., lat. S. 9° 10′, long. E. 129° 53′	25,9	19,62	1,0240	1,0256	″	1,0257	+ 0,0001
7 août, 8h M., lat. S. 9° 35′, long. E. 132° 30′	25,0	19,46	1,0241	1,0256	″	1,0256	0,0000
8 août, 3h S., lat. S. 10° 1′, long. E. 136° 34′	25,8	19,58	1,0243	1,0259	″	1,0257	— 0,0002
9 août, 11h M., près du récif de Cook	25,5	19,80	1,0251	1,0266	″	1,0260	— 0,0006
10 août, près de Somerset	24,9	19,984	1,0245	1,0260	1,02623	1,02637	+ 0,0003 + 0,00014

Océan Pacifique.

DATE ET POSITION DE L'OBSERVATION.	TEMPÉRATURE de la mer.	POIDS du chlore par litre d'eau de mer.	DENSITÉ obtenue au moyen du densimètre	DENSITÉ ramenée à 20°.	DENSITÉ à 20° obtenue par des pesées sur des échantillons	DENSITÉ conclue de la chloruration	DIFFÉRENCE.
10 août, 5h 30m S., vis-à-vis du cap Grenville	24,2	19,91	1,0257	1,0269	″	1,0262	— 0,0007
11 août, 7h M., près des îles Pipper	23,5	20,23	1,0253	1,0262	″	1,0267	+ 0,0005
12 août, à 10m dans le sud du cap Flattery	23,1	20,65	1,0259	1,0267	″	1,0274	+ 0,0007
13 août, 8h M., près de Mourilyan	21,0	20,48	1,0248	1,0251	″	1,0272	+ 0,0021
» 3h 30m, près de Hinchinbrook	22,0	20,47	1,0259	1,0265	″	1,0272	+ 0,0007
14 août, 11h 15m, à 35m au sud de Townsville	20,0	20,13	1,0268	1,0268	″	1,0265	— 0,0003
15 août, 8h M., vis-à-vis du cap Conway	18,6	20,24	1,0266	1,0263	″	1,0267	+ 0,0004
» 5h 30m S.	19,4	20,67	1,0268	1,0267	″	1,0275	+ 0,0008
16 août, 9h M., devant la baie Keppel	18,0	19,03	1,0250	1,0245	″	1,0247	+ 0,0002
» 5h S., devant le feu du cap Outarde	19,5	20,33	1,0275	1,0274	″	1,0269	— 0,0005
17 août, 7h M., dans le sud du cap Sandy	21,8	20,49	1,0263	1,0268	″	1,0272	+ 0,0004
» 5h S., près du cap Moreton	19,1	20,53	1,0272	1,0270	″	1,0272	+ 0,0002

18 août, baie Combuyoro	18,8	20,51	1,0279	1,0276	〃	1,0272	0,0004
19 août, en dedans des bancs	18,0	20,60	1,0280	1,0275	〃	1,0274	- 0,0001
20 août, 7h M., près des îles Solitaires	19,5	20,53	1,0278	1,0277	〃	1,0272	- 0,0005
» 5h, au nord du cap de la Fumée	19,4	20,51	1,0271	1,0270	〃	1,0272	+ 0,0001
21 août, près de Newcastle	17,8	20,54	1,0276	1,0270	〃	1,0271	+ 0,0002
» près de Sydney	〃	20,07	〃	〃	〃	〃	〃
2 sept., en dehors de Sydney	17,8	20,247	〃	〃	1,02699	1,02680	- 0,00019
3 sept., midi, lat. S. 37°0′, long. E. 151°50′	15,5	20,24	1,0278	1,0266	〃	1,0267	+ 0,0001
» 4h S., lat. S. 37°35′, long. E. 152°2′	15,5	20,63	1,0278	1,0266	〃	1,0267	+ 0,0001
4 sept., 8h M., lat. S. 39°15′, long. E. 153°53′	14,5	20,44	1,0281	1,0267	〃	1,0270	+ 0,0003
» 4h S., lat. S. 40°12′, long. E. 154°40′	14,2	20,43	1,0280	1,0265	〃	1,0270	+ 0,0005
5 sept., 8h M., lat. S. 42°3′, long. E. 155°28′	13,0	20,36	1,0282	1,0264	〃	1,0269	+ 0,0005
» 4h S., lat. S. 43°0′, long. E. 156°15′	12,1	20,25	1,0281	1,0261	〃	1,0268	+ 0,0007
6 sept., 8h M., lat. S. 44°8′, long. E. 156°35′	10,5	20,25	1,0283	1,0260	〃	1,0268	+ 0,0008
» 4h S., lat. S. 45°40′, long. E. 157°15′	9,5	20,14	1,0284	1,0259	〃	1,0266	+ 0,0007
7 sept., 8h M., lat. S. 47°15′, long. E. 160°2′	8,7	〃	1,0287	1,0261	〃	〃	〃
» 4h S., lat. S. 48°3′, long. E. 160°35′	9,5	〃	1,0286	1,0261	〃	〃	〃
8 sept., 8h M., lat. S. 50°0′, long. E. 161°45′	8,4	20,25	1,0289	1,0262	〃	1,0268	+ 0,0006
» 4h S., au sud-ouest de l'île Auckland	8,1	20,03	1,0288	1,0260	〃	1,0264	+ 0,0004
9 sept., près de l'île Campbell	6,5	20,32	1,0289	1,0259	〃	1,0262	+ 0,0003
29 décembre, près de Campbell	〃	20,06	〃	〃	1,02640	1,02649	+ 0,00009
1875.							
10 janvier, en dehors de Dunedin	〃	19,89	〃	〃	〃	1,0262	〃
11 janvier, par le travers du canal de Cook	15,2	19,886	1,0279	1,0266	1,02620	1,02622	— 0,0004 + 0,00002
13 janvier, près du cap NE	17,5	19,55	1,0279	1,0272	〃	1,0256	— 0,0016
14 janvier, à 14m à l'Est de l'île Cuvier	19,6	20,02	1,0275	1,0275	〃	1,0264	— 0,0011
23 janvier, à midi, lat. S. 33°55′, long. E. 175°20′	21,0	20,02	〃	〃	〃	1,0264	〃
24 janvier, 10h M., lat. S. 30°37′, long. E. 178°22′	21,8	20,02	1,0269	1,0275	〃	1,0264	- 0,0011

MISSION DE L'ILE CAMPBELL.

CHLORURATION ET DENSITÉ DE L'EAU DE MER OBTENUES PENDANT LE VOYAGE (SUITE ET FIN).

DATE ET POSITION DE L'OBSERVATION.	TEMPÉRATURE de la mer.	POIDS du chlore par litre d'eau de mer.	DENSITÉ obtenue au moyen du densimètre	DENSITÉ ramenée à 20°.	DENSITÉ à 20° obtenue par des pesées des échantillons	DENSITÉ conclue de la chloruration	DIFFÉRENCE.
	°	gr					
24 janvier, à midi, lat. S. 26°24′, long. O. 179°4′....	25,5	20,39	1,0257	1,0272	"	1,0270	— 0,0002
25 janvier, midi, lat. S. 22°39′, long. O. 176°51′....	26,5	21,50	1,0255	1,0272	"	1,0288	+ 0,0016
26 janvier, midi, lat. S. 19°3′, long. O. 174°58′......	27,5	20,30	1,0250	1,0270	"	1,0269	— 0,0001
27 janvier, midi, lat. S. 15°7′, long. O. 173°44′.....	28,0	21,81	1,0248	1,0270	"	1,0293	+ 0,0023
28 janvier, midi, lat. S. 11°10′, long. O. 171°43′....	29,3	18,99?	1,0247	1,0273	"	"	"
29 janvier, midi, lat. S. 7°11′, long. O. 170°21′.....	27,5	20,53	1,0254	1,0274	"	1,0272	— 0,0002
30 janvier, midi, lat. S. 3°8′, long. O. 169°16′......	26,5	20,39	1,0255	1,0272	"	1,0270	— 0,0002
31 janvier, midi, lat. N. 1°1′, long. O. 166°41′......	25,8	19,886	1,0252	1,0268	1,02620	1,02622	— 0,0006 + 0,00002
1er février, midi, lat. N. 4°58′, long. O. 167°31′......	26,7	20,39	1,0249	1,0267	"	1,0270	+ 0,0003
2 février, midi, lat. N, 8°16′, long. O. 165°50′.....	26,2	18,95	1,0250	1,0262	"	1,0247	— 0,0015
3 février, midi, lat. N. 11°28′, long. O. 163°42′.....	25,2	17,75	1,0250?!	1,0265?	"	1,0227	— 0,0037?
4 février, midi, lat. N. 15°23′, long. O. 162°0′......	24,8	19,393	1,0250	1,0264	1,02580	1,02543	— 0,0010 — 0,00037
» Id..................................	24,8	19,65	1,0250	1,0264	1,02580	1,02584	— 0,00004
9 février, midi, lat. N. 28°22′, long. O. 148°35′....	19,8	20,09	1,0273	1,0273	"	1,0265	— 0,0008
10 février, midi, lat. N. 30°28′, long. O. 144°32′.....	19,0	19,886	1,0273	1,0271	"	1,0262	— 0,0009
11 février, midi, lat. N. 32°51′, long. O. 140°8′......	16,7	19,55	1,0268	1,0260	"	1,0256	— 0,0004
12 février, midi, lat. N. 35°4′, long. O. 135°14′......	17,8	18,87	1,0270	1,0264	"	1,0246	— 0,0016
13 février, midi, lat. N. 36°36′, long. O. 130°4′......	13,4	18,57	1,0264	1,0247	"	1,0241	— 0,0006

Océan Atlantique.

7 mars, en dehors de New-York	3,5	18,735	1,0170	1,0237	"	1,0243	+ 0,0006
» 4h S., lat. N., 40°14', 71°7'	5,0	"	1,0174	1,0243	"	"	"
8 mars, 8h M., 9h S., 40°18', long. O. 66°50'	17,0	20,247	1,0181	1,0273	1,02687	1,02680	+ 0,0001 — 0,0007
» 4h S., lat. N. 40°26', long. O. 65°1'	17,6	20,55	1,0275	1,0269	"	1,0272	+ 0,0003
9 mars, 8h M., lat. N. 40°56', long. O. 61°1'	16,3	20,63	1,0287	1,0277	"	1,0273	— 0,0004
» 4h S., lat. N. 41°10', long. O. 59°7'	16,2	20,56	1,0286	1,0276	"	1,0273	— 0,0003
10 mars, 8h M., lat. N. 42°11', long. O. 54°48	4,0	19,28	1,0285	1,0253	"	1,0252	— 0,0001
» 4h S., lat. N. 42°6', long. O. 53°3'	1,0	19,24	1,0285	1,0252	"	1,0251	— 0,0001
11 mars, 8h M., lat. N. 42°45', long. O. 48°57'	12,2	20,09	1,0290	1,0270	"	1,0265	— 0,0005
» 4h S., lat. N. 43°26', long. O. 47°20'	12,2	20,09	1,0290	1,0270	"	1,0265	— 0,0005
12 mars, 8h M., lat. N. 45°0', long. O. 43°58'	13,8	20,09	1,0280	1,0264	"	1,0265	+ 0,0001
» 4h S., lat. N. 45°42', long. O. 42°7'	12,2	19,86	1,0290	1,0270	"	1,0261	— 0,0009
13 mars, 8h M., lat. N. 47°30', long. O. 37°36'	12,0	19,93	1,0290	1,0270	"	1,0262	— 0,0008
» 4h S., lat. N. 48°0', long. O. 34°58'	10,1	19,78	1,0290	1,0266	"	1,0260	— 0,0006
14 mars, 8h M., lat. N. 48°47', long. O. 31°48'	11,4	19,94	1,0285	1,0263	"	1,0262	— 0,0001
» 4h S., lat. N. 49°2', long. O. 29°50'	10,8	20,09	1,0286	1,0263	"	1,0265	+ 0,0002
15 mars, 8h M., lat. N. 49°36', long. O. 24°30'	11,8	19,86	1,0287	1,0267	"	1,0261	— 0,0006
» 4h S., lat N. 49°40', long. O. 23°17'	11,8	20,11	1,0287	1,0267	"	1,0265	— 0,0002
16 mars, 8h M., lat. N. 49°40', long. O. 16°55'	12,2	"	1,0285	1,0265	"	"	"
» 4h S., lat. N., 49°41', long. O. 14°40'	11,2	19,93	1,0287	1,0265	"	1,0262	— 0,0003
17 mars, 8h M., près des îles Scilly	10,3	20,247	1,0289	1,0265	1,02674	1,02680	+ 0,0003 + 0,00006

(¹) Il a dû y avoir ici une erreur de lecture de cinq divisions : en lisant 1,0200 on aurait, après la correction, 1,0215 ; l'erreur serait réduite à 0,0012.

J'ai porté sur un planisphère les chiffres trouvés pour la chloruration, chacun à la position où la prise de l'échantillon avait été faite, et j'ai tracé sur la route suivie une bande dont la largeur variait suivant les différences du poids du chlore avec le poids moyen qui est de 20^{gr}.

La couleur jaune indiquait un excès de salure sur la moyenne, la couleur verte des eaux plus douces.

On voit que dans la Méditerranée, mer fermée où l'évaporation est forte, la salure va jusqu'à 22^{gr} de chlore. Dans le port de Marseille, l'eau de la surface n'a que $20^{gr},75$, mais au large on trouve $21^{gr},71$; l'accroissement est également progressif de l'Ouest à l'Est.

Près des côtes d'Égypte, l'influence du Nil s'est fait sentir avant qu'on ait eu connaissance de la terre. L'abaissement a été brusque, de $0^{gr},80$, tandis que le densimètre et le thermomètre n'accusaient aucune variation.

Avant d'arriver à Port-Saïd la chloruration était descendue à $19^{gr},45$, preuve certaine de courants portant les eaux du Nil dans l'Est.

L'analyse des eaux du canal de Suez, faite en vingt-trois points différents, conduit aux conclusions suivantes : Les eaux douces du Nil provenant soit des bouches voisines, soit, dans la partie nord du canal, des infiltrations du lac Mensaleh à travers les berges, ont une influence sur la salure des eaux de la surface qui se fait sentir jusqu'au-delà du lac Timsah. Le rehaussement du chlore se fait à partir de la deuxième station ; il marche très lentement d'abord jusqu'au seuil d'el Kantara, puis monte rapidement en approchant des lacs amers. En ce dernier point on trouve $37^{gr},20$ et $37^{gr},47$ de chlore, chiffre qui diffère de celui donné par M. Durand-Claye pour des échantillons puisés en 1872. Mais cette différence s'explique facilement, car d'une part la salure doit diminuer chaque année par suite de la dissolution successive des bancs de

sel qui forment le fond des lacs amers, et de l'autre la chloruration doit être atténuée fortement lorsqu'une marée exceptionnelle vient d'introduire dans les lacs amers un volume considérable d'eau de la mer Rouge.

Or, précisément au moment de notre passage, le 29 juin 1874, on était en syzygies, et la haute mer nous avait précédés de deux heures seulement dans les lacs amers.

En continuant notre examen, nous voyons que dans la mer Rouge la salure va en diminuant du Nord au Sud; au commencement elle dépasse quelque peu celle de la Méditerranée, mais tombe bientôt au-dessous.

Ceci s'explique par l'influence de la mousson du Sud-Ouest que nous devions bientôt trouver en dehors d'Aden et qui est accompagnée de pluies parfois torrentielles.

L'influence de ces pluies, sensible dans une mer ouverte, l'est autrement lorsque l'on entre dans les canaux de l'archipel Indien.

Au moment où nous passions, toutes les rivières étaient débordées, la mer était troublée par le limon qu'elles entrainaient, et la chloruration, toujours au-dessous de 20°, descendait à $17^{gr},42$ devant Batavia. C'est le chiffre le plus faible trouvé dans notre voyage.

Les mers de Java et de la Nouvelle-Guinée nous ont donné également des chiffres peu élevés jusqu'au détroit de Torrès.

Là, changement complet, nous sommes dans l'hémisphère Sud, la saison des pluies ne commencera que dans cinq mois; la côte est sablonneuse, sèche, les cours d'eau sont peu abondants; aussi, malgré le voisinage de la terre que nous longeons pendant douze jours, je ne trouve qu'une seule chloruration au-dessous de 20^{gr} : c'est devant la baie Keppell, où se jette la rivière Fitzroy.

De Sydney à l'île Campbell même salure; les vents soufflaient alors du Nord; le temps était doux, mais le

printemps était peu avancé et les glaces du cercle polaire n'avaient point commencé à se fondre.

Quatre mois plus tard, en quittant Campbell, il y avait déjà une modification, l'eau était moins salée et, en longeant la Nouvelle-Zélande, nous trouvions quelques cotes au-dessous de 20^{gr}.

Puis, en traversant l'océan Pacifique, vient sous le tropique sud une zone extra-salée : le soleil est alors sur nos têtes ; puis une zone d'eau relativement douce : c'est la zone équatoriale.

Au nord nous trouvons encore une surélévation de chlore sous le tropique nord, et au delà une forte diminution; elle provient du courant polaire qui descend le long de la côte d'Amérique.

Arrivant maintenant à la dernière partie de notre voyage à la traversée de l'océan Atlantique, on voit sur notre tableau que le voisinage de la côte d'Amérique a donné des eaux très douces et glacées qui se changent brusquement en eaux chaudes et très salées lorsqu'on entre dans le gulf-stream, puis, comme la route des paquebots vient longer le grand banc de Terre-Neuve, on sort du courant pour retrouver les eaux douces et les glaces, auxquelles succèdent ensuite des eaux moyennes dans lesquelles on navigue jusqu'aux mers d'Europe.

En résumé, nous avons trouvé dans le Pacifique la loi indiquée par Gay-Lussac et de Humboldt et vérifiée par MM. Roux et Savy dans l'océan Atlantique. Elle peut s'énoncer ainsi : *Sous les deux tropiques la salure est plus forte que sous l'équateur et qu'au delà des tropiques.*

M. Roux pense, contrairement à l'opinion de M. Davy, que la salure du tropique sud est plus forte que celle du tropique nord ; cela résulterait aussi de nos observations pour le Pacifique, mais j'hésite pourtant à l'énoncer

comme un fait général; il peut être dépendant des saisons.

En indiquant que la salure diminue ordinairement en approchant des côtes, on a relaté un fait qui est la conséquence de ce que les fleuves apportent à la mer un large tribut d'eau douce; quoi qu'il en soit, dans quelques circonstances, on pourra en tirer un parti très utile, notamment pour l'atterrissage de la côte d'Afrique ou d'Amérique.

A quelle distance les eaux de l'Amazone ne seront-elles pas décelées à la mer par les essais seuls de chloruration, lorsque le thermomètre et le densimètre n'accuseront rien?

L'approche des glaces dans les mers froides sera également indiquée par le changement dans la salure.

Au point de vue de la navigation, la chlorométrie peut donc donner des résultats directs très utiles; mais, mieux encore, la recherche des courants ne me semble pas pouvoir être faite sans elle.

L'eau de mer, dans sa nature intime, peut être considérée comme absolument caractérisée par le poids de chlore qu'elle contient : il est dix fois supérieur à celui de l'acide sulfurique et varie notablement.

Dans les routes que nous avons parcourues, nous avons trouvé des poids en chlore allant de $17^{gr},50$ à $22^{gr},50$. La différence est de 500 centièmes et chaque essai peut être fait à 1^{cgr} ou 2^{cgr} près.

Cette quantité de chlore ne dépend d'ailleurs que d'une façon insensible des causes qui peuvent modifier si grandement la densité.

Ainsi on peut oublier la température à laquelle la mesure de chloruration a été faite, car, en rapportant à 15° des chiffres obtenus à 20°, la correction ne serait que de 2^{cgr}.

Il en est tout autrement lorsque l'on recherche directement la densité. La correction relative à la température peut atteindre la moitié de la variation due au poids du sel.

Avant mon départ, pour ne négliger aucune source utile d'information, j'avais fais construire chez M. Alvergniat quatre densimètres, dont la tige, de $0^m,20$ de longueur, portait des divisions allant de 1,0000 à 1,0500. La quatrième décimale pouvait être appréciée (elle valait $0^{mm},4$) lorsque le liquide dans lequel on plongeait le densimètre était tranquille.

Chaque jour, pendant le voyage, des observations ont été faites avec l'eau de mer qui servait aux essais de chloruration, et au retour une table de correction a été dressée empiriquement pour ramener tous les chiffres obtenus à la température de 20°.

TABLE DE RÉDUCTION A 20° DES DENSITÉS OBSERVÉES A L'AIDE DU DENSIMÈTRE ALVERGNIAT (EAU DE MER NORMALE).

Température.	Correction.	Température.	Correction.
	— 0,00		± 0,00
°		°	
0		12	— 20
1		13	— 18
2		14	— 15
3	— 33	15	— 13
4	— 32	16	— 11
5	— 31	17	— 08
6	— 30	18	— 05
7	— 29	19	— 02
8	— 28	20	00
9	— 26	21	+ 03
10	— 24	22	+ 06
11	— 23	23	+ 08

Température.	Correction.	Température.	Correction.
	0,00		+ 0,00
°		°	
24	+ 11	29	+ 25
25	+ 15	30	+ 29
26	+ 17	31	+ 32
27	+ 19	32	+ 36
28	+ 22	33	+ 39

Les chiffres donnant la densité à 20° sont inscrits dans la quatrième colonne. On voit, en les discutant, qu'ils varient bien avec ceux obtenus indirectement par la chloruration, mais il y a parfois des écarts notables.

C'est que l'observation directe est souvent très difficile; lorsque le navire roule, la surface du liquide est agitée, l'instrument a des oscillations dans deux sens, et quelquefois on est indécis sur la valeur de la troisième décimale. Or le champ des variations de la densité de l'eau de mer n'est que de 80 unités de la quatrième décimale; dans ces circonstances de mauvais temps il descend à 8 unités de la troisième; que peut-on tirer des résultats obtenus?

Ce sont ces inconvénients et d'autres encore, inhérents au densimètre, qui ont engagé le Dr Carpenter à renoncer à cet instrument; mais les ampoules qu'il a imaginées, et dont les indications diffèrent d'une ampoule à l'autre de 10 unités du quatrième ordre, obvient-elles à un autre inconvénient aussi très grave?

Lorsqu'on verse dans un vase de l'eau puisée le long du bord et qu'on y plonge un densimètre, les bords du vase et l'instrument lui-même se couvrent bientôt de bulles de gaz que l'on doit chasser à plusieurs reprises si l'on veut avoir des lectures exactes.

Lorsque l'eau revient de grandes profondeurs, la dimi-

nution de pression et l'augmentation de la température font aussi passer à l'état naissant une partie des gaz qui étaient dissous; des globules imperceptibles vont se fixer au verre, accroissent le volume du densimètre et des ampoulettes; la lecture devient encore fautive, et pourtant la cause en est à peine apparente.

Tout ceci devait donc porter à substituer la recherche de la chloruration à celle des densités; mais il fallait d'abord trouver les lois diverses qui relient la dilatation au poids du chlore et à la température; c'est à quoi m'ont servi les échantillons d'eau de mer qui avaient été rapportés.

Leur nombre était de 15, le poids en chlore variait de 17,50 à 37,50 : ils embrassaient donc dans leur composition les limites extrêmes que l'on rencontre en mer. J'y joignis deux échantillons d'eau saumâtre, contenant 7 et 11 de chlore, pour avoir la transition de 0 à 17,50.

Chacun de ces échantillons fut introduit dans une pipette d'une capacité de 20^{cc}, surmontée d'un tube de thermomètre de $0^{m},30$ de longueur, et terminé à la partie inférieure par un tube effilé très long qui devait servir à l'introduction du liquide.

La capacité de chacune des pipettes avait été cubée au moyen du poids du mercure qu'elle pouvait contenir; les tubes avaient été calibrés dans toute leur longueur et, pour rendre les opérations plus rapides, chaque expérience portait sur six pipettes, disposées en demi-cercle dans un récipient en verre garni extérieurement d'une couche épaisse de drap.

Les variations de la température du liquide ambiant se sont trouvées être excessivement lentes; l'observation d'une seule série ascendante de température durait une journée entière, mais on y gagnait une approximation plus grande; l'erreur de ce genre d'observation, tenant surtout

à la difficulté qu'il y a à amener le verre à un même état lors des mêmes températures.

Dans le cours des essais, chaque pipette a été remplie successivement d'eau distillée bouillie, pour pouvoir éliminer ensuite par différence les dilatations propres de chaque verre; l'eau distillée avait été choisie, de préférence au mercure, pour que la capacité calorifique restât la même.

Chaque série a donné lieu à la construction graphique de courbes déterminées par au moins trente points, puis chaque courbe a été mise en équation du troisième degré de la forme $at + bt^2 + ct^3$, en assujettissant les trois coefficients cherchés à trente équations de condition.

Voici les résultats de ce calcul :

Pipette n° 1.

	a.	*b.*	*c.*
Eau distillee......	− 0,000082378	+ 0,000007748	− 0,0000000396
Ouistreham.......	+ 0,000057355	+ 0,000004070	+ 0,0000000089
Liqueur decime...	− 0,000077881	+ 0,000007510	− 0,0000000355
Marseille.........	+ 0,000032054	+ 0,000006084	− 0,0000000383

Pipette n° 2.

Eau distillee......	− 0,000087640	+ 0,000008017	− 0,0000000445
Campbell.........	+ 0,000046057	+ 0,000003205	+ 0,0000000372
7 mars...........	+ 0,000069372	+ 0,000001808	+ 0,0000000627

Pipette n° 3.

Eau distillee......	− 0,00008103	+ 0,000007276	− 0,0000000253
Eau saumâtre.....	− 0,00001874	+ 0,000006838	− 0,0000000346
Liqueur titree n° 1.	− 0,00002149	+ 0,000007205	− 0,0000000424

Pipette n° 4.

Eau distillee......	− 0,00008354	+ 0,000007750	− 0,0000000395
Eau saumâtre.....	− 0,00003982	+ 0,000007409	− 0,0000000473
10 fevrier 1875....	− 0,00002490	+ 0,000006749	− 0,0000000539
Somerset.........	0,00003782	+ 0,000004584	+ 0,0000000

Pipette n° 5.

	a.	*b.*	*c.*
Eau distillée......	− 0,00008113	+ 0,000007371	− 0,0000000309
Mer Rouge.......	+ 0,00003708	− 0,000006024	− 0,0000000374
Lacs amers.......	+ 0,00009025	− 0,000006532	− 0,0000000696
Batavia...........	+ 0,00005114	+ 0,000007898	− 0,0000000344

Pipette n° 6.

Eau distillée......	− 0,00008593	+ 0,000007815	− 0,0000000391
Scilly............	+ 0,00003308	+ 0,000005658	− 0,0000000215
Gulf-stream.. ...	− 0,00004016	+ 0,000006053	− 0,0000000408
4 février.........	+ 0,00003221	+ 0,000005056	− 0,0000000050
31 janvier........	+ 0,00003311	− 0,000005582	− 0,0000000214

Un premier examen doit faire rejeter les valeurs obtenues avec la pipette n° 2; l'équation portée par l'eau distillée accuserait une dilatation anomale du verre. Ce résultat doit tenir à l'épaisseur beaucoup plus grande du verre de cette pipette. Le liquide qu'elle contenait n'arrivait à la stabilité que très longtemps après les autres.

En ajoutant aux équations directes les différences entre la formule donnée par Kopp pour l'eau distillée et celles que nous avons trouvées pour chaque pipette, on arrive aux formules suivantes, que nous groupons par ordre de salure :

Somerset, Scilly, Gulfstream.

	a.	*b.*	*c.*
Eau distillée.........	− 0,000061 t	+ 0,0000077 t^2	− 0,000000037 t^3
Eau saumâtre (7,67)..	− 0,000017 t	+ 0,0000074 t^2	− 0,000000045 t^3
Eau saumâtre (11,50)..	+ 0,000001 t	+ 0,0000072 t^2	− 0,000000046 t^3
Moyenne de 3 équations (20,55).....	+ 0,000058 t	+ 0,0000058 t^2	− 0,000000031 t^3
Mer Rouge (22,58) (¹).	+ 0,000057 t	+ 0,0000063 t^2	− 0,000000043 t^3
Ouistreham (23,02).	+ 0,000078 t	+ 0,0000040 t^2	+ 0,000000011 t^3
Lacs amers (37,87).	+ 0,000110 t	+ 0,0000069 t^2	− 0,000000075 t^3

(¹) Je porte ici des chlorurations supérieures à celles du tableau; c'est que les flacons, qui contenaient chacun 25gr environ d'eau de mer, ont

Nous pouvons, avec l'aide des formules, tracer sur une feuille corroyée les courbes de dilatation de degré en degré, et rectifier ces courbes pour les rendre continues; les écarts sont d'ailleurs plus faibles qu'une unité décimale du quatrième ordre ou qu'un dix-millième (*voir* le diagramme, p. 462).

Je donne ici de degré en degré et de gramme en gramme, entre 17^{gr} et 23^{gr}, les chiffres des dilatations qui résultent des courbes que nous avons tracées :

---

perdu par évaporation un peu de leur liquide; le reste est devenu, par suite, plus riche en chlore et les chiffres inscrits ici sont ceux des analyses faites immédiatement après les expériences de dilatation.

TABLEAU DONNANT LES DILATATIONS DES EAUX

Poids du chlore en grammes

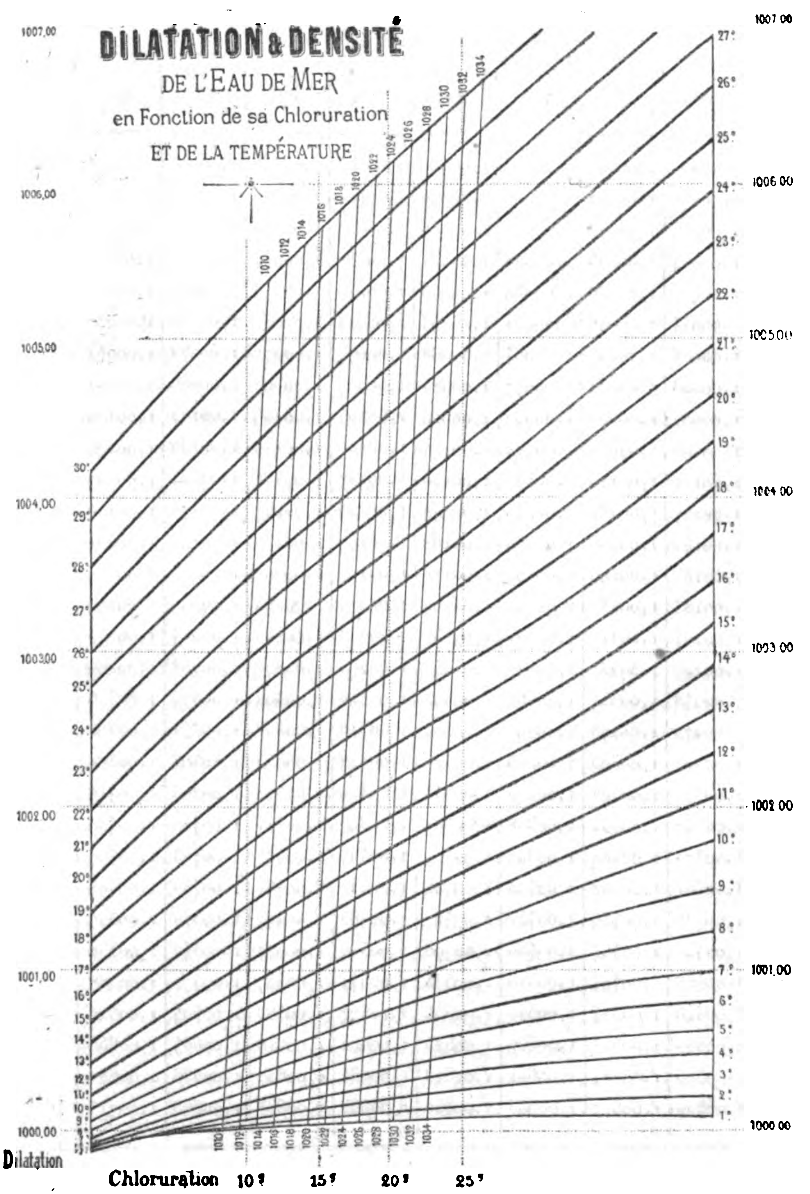
TEMPÉRATURE.	0	5gr	10gr	15gr	17gr	18gr	19gr
0°	1,00000	1,00000	1,00000	1,00000	1,00000	1,00000	1,00000
1	0,99995	0,99997	1,00000	1,00003	1,00004	1,00005	1,00006
2	0,99991	0,99996	1,00002	1,00008	1,00011	1,00012	1,00013
3	0,99989	0,99996	1,00005	1,00013	1,00017	1,00019	1,00021
4	0,99988	0,99998	1,00009	1,00020	1,00025	1,00027	1,00029
5	0,99988	1,00001	1,00015	1,00029	1,00034	1,00037	1,00039
6	0,99990	1,00006	1,00022	1,00038	1,00044	1,00047	1,00050
7	0,99994	1,00012	1,00030	1,00048	1,00055	1,00058	1,00062
8	0,99998	1,00019	1,00039	1,00059	1,00066	1,00070	1,00074
9	1,00005	1,00028	1,00050	1,00071	1,00079	1,00084	1,00088
10	1,00012	1,00037	1,00062	1,00085	1,00094	1,00099	1,00103
11	1,00021	1,00049	1,00075	1,00099	1,00109	1,00113	1,00118
12	1,00031	1,00062	1,00089	1,00116	1,00126	1,00131	1,00136
13	1,00043	1,00076	1,00105	1,00132	1,00142	1,00148	1,00153
14	1,00055	1,00090	1,00122	1,00150	1,00161	1,00167	1,00172
15	1,00069	1,00106	1,00139	1,00170	1,00181	1,00187	1,00193
16	1,00084	1,00122	1,00158	1,00190	1,00202	1,00208	1,00214
17	1,00101	1,00141	1,00178	1,00211	1,00224	1,00230	1,00236
18	1,00118	1,00159	1,00199	1,00233	1,00247	1,00253	1,00259
19	1,00137	1,00180	1,00219	1,00256	1,00269	1,00276	1,00283
20	1,00156	1,00202	1,00243	1,00280	1,00294	1,00300	1,00307
21	1,00177	1,00223	1,00266	1,00304	1,00318	1,00326	1,00333
22	1,00199	1,00247	1,00290	1,00329	1,00344	1,00351	1,00359
23	1,00222	1,00270	1,00315	1,00356	1,00371	1,00378	1,00386
24	1,00246	1,00296	1,00342	1,00382	1,00398	1,00405	1,00413
25	1,00271	1,00322	1,00368	1,00410	1,00426	1,00434	1,00442
26	1,00297	1,00348	1,00396	1,00438	1,00455	1,00463	1,00471
27	1,00324	1,00376	1,00424	1,00468	1,00484	1,00492	1,00500
28	1,00352	1,00403	1,00452	1,00496	1,00512	1,00521	1,00529
29	1,00381	1,00434	1,00483	1,00526	1,00543	1,00551	1,00560
30	1,00410	1,00465	1,00512	1,00557	1,00574	1,00583	1,00592

DE MER SUIVANT LEUR CHLORURATION.

par litre d'eau de mer.

20gr	21gr	22gr	24gr	26gr	28gr	30gr	32gr	34gr
[illegible]	1,00000	1,00000	1,00000	1,00000	1,00000	1,00000	1,00000	1,00000
1,00007	1,00007	1,00008	1,00009	1,00010	1,00011	1,00011	1,00011	1,00011
1,00014	1,00015	1,00016	1,00018	1,00019	1,00020	1,00021	1,00022	1,00023
[illegible]	1,00024	1,00025	1,00028	1,00031	1,00032	1,00034	1,00036	1,00037
[illegible]	1,00034	1,00036	1,00039	1,00043	1,00045	1,00048	1,00050	1,00052
[illegible]	1,00044	1,00046	1,00051	1,00054	1,00058	1,00061	1,00064	1,00067
[illegible]	1,00056	1,00058	1,00064	1,00068	1,00073	1,00077	1,00081	1,00084
[illegible]	1,00068	1,00072	1,00077	1,00082	1,00087	1,00092	1,00096	1,00101
1,00078	1,00081	1,00085	1,00092	1,00099	1,00104	1,00109	1,00115	1,00120
[illegible]	1,00096	1,00099	1,00107	1,00114	1,00120	1,00127	1,00132	1,00139
1,00107	1,00111	1,00115	1,00123	1,00130	1,00137	1,00144	1,00151	1,00158
[illegible]	1,00127	1,00131	1,00140	1,00148	1,00156	1,00164	1,00172	1,00180
1,00140	1,00145	1,00150	1,00160	1,00168	1,00176	1,00185	1,00194	1,00202
[illegible]	1,00163	1,00169	1,00179	1,00188	1,00197	1,00207	1,00216	1,00225
[illegible]	1,00183	1,00189	1,00199	1,00209	1,00219	1,00229	1,00239	1,00249
[illegible]	1,00204	1,00110	1,00221	1,00232	1,00243	1,00253	1,00264	1,00275
[illegible]	1,00225	1,00231	1,00242	1,00254	1,00265	1,00277	1,00288	1,00299
[illegible]	1,00248	1,00254	1,00266	1,00278	1,00290	1,00302	1,00314	1,00326
[illegible]	1,00272	1,00278	1,00291	1,00304	1,00316	1,00328	1,00341	1,00353
[illegible]	1,00296	1,00303	1,00316	1,00329	1,00342	1,00355	1,00368	1,00381
1,00314	1,00321	1,00328	1,00342	1,00355	1,00369	1,00383	1,00396	1,00410
[illegible]	1,00347	1,00354	1,00368	1,00382	1,00397	1,00411	1,00425	1,00439
[illegible]	1,00373	1,00380	1,00394	1,00409	1,00424	1,00438	1,00453	1,00467
[illegible]	1,00401	1,00408	1,00423	1,00438	1,00452	1,00468	1,00482	1,00497
[illegible]	1,00428	1,00436	1,00451	1,00467	1,00482	1,00497	1,00512	1,00527
[illegible]	1,00457	1,00464	1,00480	1,00496	1,00512	1,00527	1,00542	1,00558
[illegible]	1,00486	1,00494	1,00510	1,00525	1,00541	1,00557	1,00572	1,00588
[illegible]	1,00516	1,00524	1,00540	1,00556	1,00572	1,00588	1,00604	1,00620
1,00537	1,00545	1,00553	1,00569	1,00585	1,00602	1,00618	1,00634	1,00650
[illegible]	1,00576	1,00584	1,00601	1,00618	1,00634	1,00650	1,00666	1,00682
[illegible]	[illegible]	1,00617	1,00633	1,00650	1,00666	1,00683	1,00698	1,00714

Fig. 1.


DILATATION & DENSITÉ
DE L'EAU DE MER
en Fonction de sa Chloruration
ET DE LA TEMPÉRATURE
1007,00
1006,00
1005,00
1004,00
1003,00
1002.00
1001,00
1000,00
Dilatation
Chloruration
10 g
15 g
20 g
25 g

Pour avoir la loi reliant les densités aux chlorurations, j'ai encore eu recours aux échantillons d'eau de mer qui avaient été rapportés. Chacun d'eux a été pesé avec soin dans un petit flacon dont la capacité avait été déterminée, et les densités ont été ramenées de la température ambiante, à celle de 20°, en se servant du diagramme des dilatations. Ces densités figurent en gros caractères dans la cinquième colonne du tableau général.

En construisant alors graphiquement une courbe ayant pour ordonnées les densités et pour abscisses la chloruration, on voit quelle est à double courbure, et que la partie correspondant à la salure moyenne de la mer est à peu près droite.

Le tableau suivant donne, dans la première colonne, les densités à 20° prises sur cette courbe. Les colonnes 2 et 3 ont été calculées au moyen du diagramme des dilatations; elles donnent les densités correspondant à 15° et à 0°.

TABLE EMPIRIQUE DONNANT LA DENSITÉ DE L'EAU DE MER D'APRÈS LA CHLORURATION.

Poids du chlore en grammes.	Densités à 20°.	à 15°.	à 0°.
0	0,9983	0,9992	0,9999
1	0,9995	1,0004	1,0012
2	1,0007	1,0016	1,0025
3	1,0019	1,0029	1,0038
4	1,0031	1,0041	1,0051
5	1,0044	1,0054	1,0064
6	1,0056	1,0066	1,0077
7	1,0069	1,0079	1,0091
8	1,0082	1,0092	1,0104
9	1,0095	1,0106	1,0118
10	1,0108	1,0119	1,0133
11	1,0122	1,0134	1,0147
12	1,0137	1,0148	1,0163
13	1,0152	1,0163	1,0178

Poids du chlore en grammes.	Densités à 20°.	à 15°.	à 0°.
14........	1,0167	1,0179	1,0195
15........	1,0183	1,0194	1,0211
16........	1,0199	1,0210	1,0228
17........	1,0215	1,0226	1,0244
18........	1,0231	1,0242	1,0261
19........	1,0247	1,0259	1,0278
20........	1,0264	1,0275	1,0296
21........	1,0281	1,0292	1,0313
22........	1,0297	1,0309	1,0331
23........	1,0314	1,0326	1,0348
24........	1,0330	1,0343	1,0366
25........	1,0346	1,0359	1,0382
26........	1,0361	1,0374	1,0398
27........	1,0376	1,0389	1,0413
28........	1,0389	1,0403	1,0427
29........	1,0401	1,0416	1,0441
30........	1,0413	1,0428	1,0453
31........	1,0425	1,0439	1,0466
32........	1,0436	1,0450	1,0477
33........	1,0446	1,0461	1,0489
34........	1,0457	1,0472	1,0500
35........	1,0468	1,0483	1,0512
36........	1,0478	1,0493	1,0523
37........	1,0489	1,0503	1,0534
38........	1,0499	1,0514	1,0545
39........	1,0510	1,0524	1,0557
40........	1,0521	1,0535	1,0567

Pour vérifier si ce tableau avait le caractère de généralité que je lui supposais, j'ai pris dans le Mémoire déjà cité de M. Roux les densités et les chlorurations des échantillons puisés à bord du *Prophète* (résultats obtenus dans le laboratoire de l'hopital de la Marine à Rochefort), et, après avoir ramené les densités à 20° à l'aide du diagramme, j'ai mis en regard les nombres correspondants, extraits du tableau :

Chloruration	$19^{gr},23$	$19^{gr},42$	$19^{gr},56$	$19^{gr},69$	$19^{gr},82$	$19^{gr},88$	$19^{gr},95$	$20^{gr},08$	$20^{gr},21$	$20^{gr},34$
Densités	1,02699	1,02731	1,02750	1,02774	1,02792	1,02819	1,02900	1,02940	1,02972	1,02982
	1,02699	1,02730	2752	2790	2788	2822	2902	2940	2960	2982
		1,02731	2746	2770	2796	2811	2907	2952	2960	2082
		1,02730	2740	2772	2796	2813	2910	2955	2970	2982
Moyennes	1,02699	1,02730	2747	2776	2793	2816	2905	2947	2965	2982
Densités à 20°	1,02515	1,02546	2566	2591	2610	2620	2632	2663	2680	2698
Densités calculées	13	45	68	89	11	21	33	59	76	98
Différences	−0,00002	− 2	+ 2	− 2	+ 1	+ 1	+ 1	− 4	− 4	0

Les différences ne portent que sur la cinquième décimale; l'approximation est donc parfaitement satisfaisante.

M. Durand-Claye ayant publié des chiffres donnant la chloruration et la densité des eaux puisées dans le canal de Suez, j'ai ramené les densités à la température de 20°, et j'ai aussi calculé les chiffres correspondants, en partant de la chloruration.

Numéros de l'échantillon.

	1	2	21
Poids en chlore..	12gr,90	13gr,00	22gr,40
Température....	21°,8	21°,5	21°,4
Densité........	1,014	1,015	1,031
Densité à 20°....	1,0146	1,0156	1,0315
Densité calculée..	1,0150	1,0152	1,0307
Différence	+0,0004	−0,0004	−0,0008

Les différences pour les trois échantillons où le poids du chlore est analogue à celui qu'on rencontre en pleine mer sont de l'ordre des unités négligées dans la première pesée des densités.

Pour les échantillons où la salure est considérable, les différences augmentent et sont, malgré leur irrégularité, toujours dans le même sens. Il semble donc, d'une part, que le tableau devrait recevoir une correction négative pour les fortes chlorurations et aussi que la différence de richesse en chlorures des couches du banc de sel du lac Timsah des anomalies dans les densités. Ainsi nous trouvons dans le tableau publié par M. Durand-Claye que l'échantillon 12, dont la richesse en chlore est de 18,80, est supérieur en densité (1,059) aux échantillons 10 et 11 (1,050), dont le poids de chlore est de 39gr,90.

Quoi qu'il en soit, dans les circonstances ordinaires, c'est-à-dire lorsque la chloruration est inférieure à 22°, on peut employer les chiffres donnés par le tableau, et, si on ne l'a

point sous les yeux, on peut user d'une règle empirique fournissant exactement les quatre premières décimales. Il suffit pour cela de prendre le titrage en chlore, et de le multiplier par 16; le produit donnera en décimales du quatrième ordre ce qui doit être ajouté à 0,9944.

En se reportant au tableau des résultats obtenus pendant le voyage, on verra dans la dernière colonne les résultats de la comparaison entre les densités trouvées à l'aide du densimètre et celles calculées; la concordance est satisfaisante (l'erreur est en général dans la quatrième décimale); mais j'ai beaucoup plus de confiance dans le résultat du calcul que dans celui d'une observation directe.

J'arrive maintenant aux conséquences qu'on peut tirer de l'étude précédente.

J'ai dit que des cartes donnant trimestriellement la chloruration de la mer conduiraient à une notion plus exacte des courants qui la sillonnent et qu'elles en feraient connaître de nouveaux, mais il est permis aussi d'envisager la question au point de vue de la pente qui provoque ces courants. On peut rechercher la forme que prend la surface de l'Océan suivant la salure et la température de toutes les parties qui le composent. Pour envisager d'abord un premier côté de cette nouvelle question, doit-on continuer à appeler niveau moyen dans un port le niveau obtenu par la moyenne d'un certain nombre de hauteurs, prises dans toutes les saisons [1]? Évidemment non, parce qu'il n'y a ni équilibre de hauteur, ni comparaison possible entre des eaux saturées différemment et ayant des densités variables suivant cette salure et leur température. On ne peut faire entrer dans la même moyenne les eaux douces qui au printemps s'étendent sur nos rivages et les eaux salées des autres saisons. En été, une onde marée dont la

---

[1] Je parle ici de niveau moyen et non point de surface d'equilibre, le premier étant egal au second, augmenté de la force vive moyenne due aux lames, au vent, etc.

puissance est représentée par un poids et non par une hauteur conduira à des chiffres différents de ceux de l'hiver. Et que l'on ne pense point que les corrections afférentes à différentes chlorurations soient insignifiantes. Lorsqu'on recherche aujourd'hui un niveau moyen pour des opérations de nivellement, sa valeur doit être donnée au millimètre près ; lorsque l'on veut mesurer la stabilité d'une côte, c'est encore cette approximation que l'on a en vue. Eh bien, pour une différence de 15°, on a avec la salure moyenne $0^m,004$ de différence par mètre de hauteur. Si la marée a 5^m, la seule correction due à la température donne des différences de $0^m,02$; c'est la valeur entière de l'une des dernières ondes dont l'on tient compte.

Quant à la correction due à la différence de salure, elle est beaucoup plus grande : à Honfleur, au Havre et surtout à Saint-Nazaire, la chloruration de l'eau peut faire passer la densité de 1,028 à 1,012 ; pour 5^m de marée, la correction est de $0^m,08$.

Ce sont ces différences qui rendent si peu comparables les moyennes des hauteurs de la marée obtenues pour des longues périodes. A Brest, où le marégraphe fonctionne à l'embouchure de la Penfeld, les moyennes annuelles sont discordantes.

Ajoutons que, lorsqu'il s'agit du niveau d'équilibre, il faut faire encore une correction qui est comme l'étiage du port, car ce dernier niveau reste le même pour une grande étendue de la mer, tandis que le bord de la côte, par suite de circonstances locales, des étranglements qui empêchent le jeu des marées, etc., présente des surélévations diverses, mais cette correction ne s'applique ni aux mers sans marées, ni aux pointes qui s'avancent dans l'Océan.

Lorsqu'il s'agit de la recherche du niveau d'équilibre de la mer, il faut donc tenir compte de la densité et de l'étiage du lieu, et il y a lieu, dès à présent, de compléter les

indications fournies par les marégraphes, en y joignant pour chaque jour la température de la mer et le poids du chlore qu'elle contient au moment de la haute et de la basse mer. Si l'on trouve que les observateurs des marégraphes ne peuvent employer le dosage chimique, au moins doit-on leur donner un densimètre assez sensible pour arriver à une quatrième décimale exacte.

Les résultats obtenus pourront être réduits ensuite au moyen d'un tableau de conversion à la densité correspondant à une même température.

Abordons enfin la question générale du nivellement des mers, en essayant de tracer sur leur surface des lignes de niveau.

La mer n'est point en effet partout une surface de niveau, si nous appelons de ce nom celle qui serait indiquée par un nivellement géométrique ou celle que prendrait la mer elle-même si elle avait partout la même densité (1).

On sait déjà que les mers qui ne communiquent pas largement avec les grands océans accusent des différences de niveau assez fortes; le nivellement de M. Bourdaloue partant de la Méditerranée et allant au golfe de Gascogne a donné des différences variables, car les sources d'information dans les ports étaient peu précises; mais, en somme, les chiffres obtenus accusent tous une surélévation de l'Océan.

On a trouvé aussi par un nivellement que la mer de Suez était plus élevée que celle de la Méditerranée et on suppose également que le golfe des Antilles l'est davantage que l'océan Pacifique.

Des différences dans les hauteurs de la mer sont donc plus que soupçonnées; mais, comme la mesure directe de ces différences est très difficile et que des doutes se sont élevés même sur des résultats obtenus par un ingénieur

(1) Je fais ici abstraction de l'influence due à l'attraction des montagnes.

éminent, on ne doit point s'étonner qu'un moyen de mesurage indirect n'ait point encore abordé.

Il est pourtant beaucoup plus simple que le premier, car il n'a à tenir compte ni de la hauteur des lames, ni de la force vive due au déplacement des ondes marées ni des marées elles-mêmes; il part de ce principe que les différences de niveau proviennent des poids variables d'une même hauteur d'eau

Il y a en effet dans toutes les mers équilibre de poids et tendance seulement à l'équilibre de niveau; il se passe partout en grand ce que l'on observe dans les îlots de sable clairsemés au milieu de l'océan Pacifique et reposant sur des récifs madréporiques fendillés de toutes parts.

Lorsqu'on y creuse un trou dans le sable, ou trouve de l'eau douce avant d'arriver au niveau du Pacifique, eau qui monte et descend suivant la marée, mais qui conserve si bien sa surélévation qu'on peut la faire écouler à la mer en lui ouvrant une issue. Cette eau, cernée de tous côtés par des eaux salées, est surélevée à cause de sa moindre densité et elle ne se mêle à l'océan que lentement, précisément à cause de cette différence de densité et du frottement à travers les couches de sable, qui est considérable. Il y a équilibre de poids et tendance seulement à l'équilibre des liquides en couches horizontales de même densité.

Dans les grands océans, l'arrêt causé par le filtrage à travers quelques mètres de sable est remplacé par le frottement des molécules les unes sur les autres pendant des centaines de lieues; la tendance au nivellement reste, mais les différences de hauteur sont constantes, car les causes qui les produisent agissent d'une façon continue. Chaque molécule d'eau, en réalité, court continuellement vers le point précis qu'indiquerait sa densité en suivant le chemin de la ligne de plus grande pente, qui est celui des plus grandes différences de densité relative.

Si donc on pèse en différents endroits d'un océan des files de molécules liquides sur une hauteur assez grande pour qu'on puisse considérer la partie négligée comme ayant une densité uniforme, on aura un élément des plus sérieux pour donner une idée de la forme de la surface de la mer.

En examinant dans les grands océans l'échelle décroissante des températures suivant la profondeur, on voit de suite une circonstance qui doit augmenter la précision des résultats : le fond de la mer y est partout caractérisé par une température presque invariable et très basse; on y trouve généralement 2°. Or, à cette température, l'eau est proche de son point de contraction maximum : une différence de 1° ne produit que le quart de la variation qu'on trouverait de 19° à 20°; si la chloruration est donc uniforme, on pourra considérer ce qui existe d'eau au-dessous d'une certaine profondeur comme n'ayant point d'influence directe sur les mouvements. C'est une masse qui participe au mouvement, mais qui ne le produit point.

Or les chiffres des densités spécifiques des eaux du fond de la mer donnés par l'habile commandant du *Challenger* diffèrent assez peu entre eux pour que l'on puisse supposer que leur différence réelle est moindre encore, et que des mesures chlorométriques auraient probablement montré plus d'uniformité dans cette couche d'eau, qui se trouve à 5^{km} au-dessous de la surface de l'océan.

C'est avec les chiffres du capitaine Nares que je vais essayer de niveler l'océan Atlantique, et ses données sont assez complètes et assez précises pour que l'on puisse tirer de ces observations un résultat auquel il n'a sans doute point songé.

J'ai pris pour un grand nombre de points les densités qu'il donne, ainsi que les températures aux diverses profondeurs. Les premières ont été traduites en chloruration au moyen du diagramme, puis, avec ce même diagramme,

j'ai pris les densités pour les températures conclues de 100^m en 100^m par interpolation, depuis la surface jusqu'à 4000^m de profondeur.

La somme de ces 40 chiffres, multipliée par 100, représente le poids d'une colonne d'eau distillée à 4°, qui ferait équilibre à la première.

Or si, avec deux sondages consécutifs, on obtient aussi des nombres différents, au plus grand des deux correspondra nécessairement une moindre hauteur relative, puisque la densité moyenne aura été plus forte.

C'est ainsi qu'en pesant deux colonnes de liquide de même hauteur, l'une d'alcool, par exemple, dont la densité serait 0°,5, et l'autre d'eau, on trouverait un poids double pour l'eau, ce qui indiquerait que, en réalité, pour avoir un même poids devant se faire équilibre dans les plateaux d'une balance, la colonne d'alcool devrait avoir cette hauteur double, qui se présenterait à l'œil si les deux liquides étaient contenus dans des tubes communiquant par leur partie inférieure.

C'est au moyen de la série des opérations que nous venons d'indiquer qu'ont été calculées 74 sondes complètes du *Challenger* dans l'océan Atlantique, et les résultats obtenus ont permis de tracer de mètre en mètre les courbes de niveau de la surface.

J'ai pris pour plan zéro celui qui passait par les îles du cap Vert; il touche d'ailleurs aux Açores et va presque jusqu'aux Bermudes.

C'est dans ce grand triangle également espacé de l'Afrique et de l'Amérique que se trouvent des dépressions les plus grandes : elles vont jusqu'à 2^m au-dessous du zéro dont nous venons de parler.

La ligne de niveau de + 1^m entoure tout ce grand espace; elle englobe les Açores, les Canaries, mais laisse en dehors les Antilles. Les lignes de + 2^m, + 3^m, + 4^m s'étendent du côté des États-Unis, en accusant un bourrelet considé-

rable vis-à-vis de New-York et d'Halifax, et une notable surélévation dans le golfe du Mexique.

Si le gulf-stream a pour cause l'afflux causé par les vents alizés, le courant à sa surface, en présence d'une côte concave, porterait à terre dans cette concavité, de même que sa portion inférieure irait au large; or, à la surface, il porte au large : ceci n'est-il point dû à cette pente qui fait ainsi dévier les molécules de la surface dans l'axe du tourbillon? Près de Terre-Neuve, l'eau qui couvre le banc et qui au printemps entraîne les glaces dans le Sud n'est-elle point aussi sollicitée par la pente, et la banquise ne continue-t-elle pas sa marche comme si elle suivait un thalweg dans une vaste plaine inondée.

La côte d'Afrique accuse également une surélévation, due à ce que l'eau y est plus douce et plus chaude.

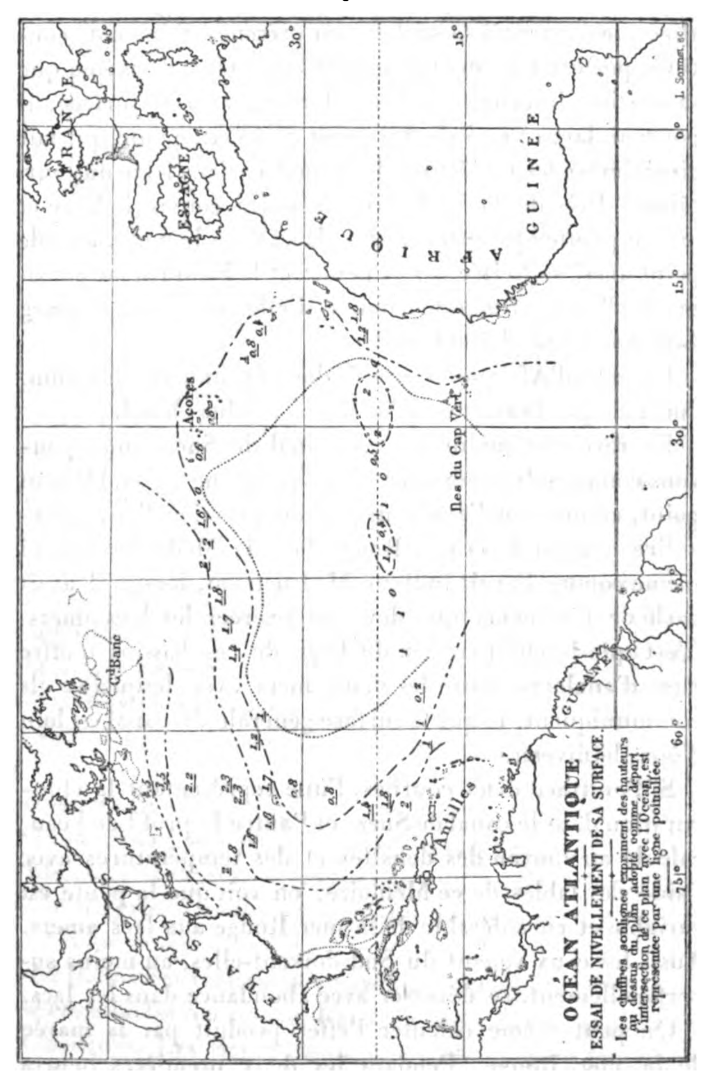
En revenant maintenant au canal de Suez, nous pouvons comprendre comment les courants ne s'y établissent point, comme on l'avait supposé en premier lieu, c'est-à-dire portant de la mer Rouge dans la Méditerranée, ni même comme l'avait indiqué M. Lieussou, lorsqu'il avait parlé de l'influence que devaient exercer les lacs amers. C'est que la chloruration de l'eau de ces bassins n'offre rien d'analogue dans les deux mers avec lesquelles ils communiquent, et que la surface générale du canal est loin d'être de niveau.

Si l'on trace deux courbes, l'une représentant la chloruration dans le canal de Suez, et l'autre le profil de l'eau, calculé au moyen des densités et des températures avec l'aide des tables de ce Mémoire, on voit que la pente est variable et considérable de la mer Rouge aux lacs amers. Aussi les eaux venant du Sud doivent-elles, au moins superficiellement, se déverser avec abondance dans les lacs.

On peut même calculer l'effet produit par la marée de la mer Rouge. Pendant les deux premières heures après la basse mer, le courant de surface et le courant de

fond doivent porter au sud et sortir du canal et des lacs

Fig. 2.



amers; la pente de la surface est alors vers la mer Rouge.

Le niveau de la surface s'établit vers $2^h\ 15^m$; mais, pendant une demi-heure, l'inertie du liquide doit permettre encore l'écoulement. Puis la pente change, et l'eau de la surface porte au Nord, pendant que les eaux inférieures, très chlorurées, se déversent au Sud.

Pendant le jusant, le phénomène est plus compliqué, un dos d'àne superficiel se fait entre les lacs et Suez, et cette surélévation marche si lentement vers le Nord que vers la mi-marée l'eau de la mer Rouge doit encore entrer dans les lacs. Or tous ces mouvements esquissés sur la variation de la chloruration se produisent en réalité.

Dans nos rivières, en France, nous sommes également témoins de phénomènes analogues : la salure du *doucin* diffère autant de celle de la haute mer que les eaux de la mer Rouge de celles des lacs amers; aussi nous voyons souvent les eaux d'un fleuve partagées dans leur hauteur en deux courbes marchant chacune dans un sens différent.

On peut maintenant se demander si les eaux de la mer Rouge passent dans la Méditerranée? Cela est possible, mais on peut assurer qu'elles subissent alors, dans la dernière partie nord de leur route, une altération complète. Les eaux des lacs amers les modifient complètement, et leur mouvement dans le Nord se fait, dans tous les cas, uniquement par cheminement, dans la partie la plus creuse du chenal.

La mer de Port-Saïd entre en effet dans le canal comme le fait la mer Rouge à Suez, et également par sa partie supérieure; mais, comme l'indique la courbe de chloruration, ce cheminement doit être très lent, quoiqu'il s'étende jusqu'aux lacs amers.

Il manquait à l'essai que nous venons d'esquisser sur la dénivellation de l'Océan une vérification directe; nous avons pu la trouver pour deux points qui étaient reliés entre eux pour un nivellement.

En prenant pour la Méditerranée le niveau moyen de

Marseille et pour Brest un autre niveau moyen que je viens de déduire de plusieurs années d'observations, on trouve, au moyen du nivellement Bourdaloue, une différence de $1^m,08$ entre ces deux points. L'océan est plus élevé que la Méditerranée.

D'un autre côté, si l'on a recours aux échelles de température données pour l'Océan de nos côtes et pour la Méditerranée par le même capitaine Nares, dont nous avons été si heureux de trouver les travaux, on peut, en partant des chlorurations moyennes ($20^{gr},25$ pour l'Océan et $21^{gr},71$ pour la Méditerranée), former, au moyen de notre diagramme, le tableau suivant :

	Méditerranée. Chloruration (21,71).		Océan. Chloruration (20,25).	
Profondeur.	Température.	Densité relative.	Température.	Densité relative.
25.....	22,2	1,0286	19,7	1,0266
50.....	18,5	1,0296	17,8	1,0271
75.....	14,0	1,0306	15,7	1,0276
100.....	13,2	1,0308	14,9	1,0277
125.....	13,0	1,0308	14,8	1,0278
150.....	12,8	1,0309	14,7	1,0278
175.....	12,7	1,0309	14,6	1,0278
200.....	12,6	1,0309	14,4	1,0279
300.....	12,5	1,0309	13,2	1,0281
400.....	12,4	1,0309	12,5	1,0283
	Total...	4,1217	Total...	4,1115

Les deux chiffres se rapportent à la profondeur (400^m) du détroit de Gibraltar, car il est évident que ce qui se passe en dessous de ce seuil ne peut intéresser en rien l'équilibre des surfaces.

La différence des deux totaux est $1^m,02$; comparée à celle que nous avons indiquée, il y a une identité d'autant plus complète que le premier chiffre, $1^m,08$, représente le

niveau moyen, et que ce dernier surpasse de quelques centimètres la moyenne des hautes et basses mers.

Ce résultat me semble de nature à encourager des recherches ayant trait à la forme générale de notre globe et qui doivent servir à mieux faire connaître les courants qui sillonnent nos mers.

L'étude que nous avons poursuivie doit aussi engager les hydrographes assez heureux pour pouvoir marcher sur les traces du capitaine Nares à toujours joindre à l'étude des températures l'analyse chlorométrique.

Décembre 1875.

Nota. — Je viens de trouver, au moyen des densités des échantillons recueillis à bord du *Travailleur*, en 1881, dans la Méditerranée et dans le golfe de Gascogne, deux nouvelles confirmations de la valeur du procédé de détermination de la différence de hauteur de la mer au moyen de la chloruration. Les différences avec le nivellement géométrique ne s'élèvent encore qu'à quelques centimètres.

Janvier 1882.

CHALEUR RADIANTE CONVERTIE EN SON PAR L'ACTION DE MOLÉCULES LIBRES;

Par M. le Dr TYNDALL, F.R.S. (1).

Traduction de M. Charles BAYE.

Le Conférencier commence par rappeler brièvement les recherches de Leslie, de Rumford et de Melloni. Il signale ensuite des travaux de Tyndall et de Magnus, concernant

(1) Résumé d'une Conférence donnée par les *Proceedings of the Royal Society*, n° 216; 1881.

le sujet qu'il se propose de traiter, et fait remarquer les points de non-contact en discutant en peu de mots les différences. Pour terminer ce tableau préliminaire, il reproduit un Mémoire, récemment publié par Lecher et Pernter, qui, d'accord avec le Conférencier au sujet des gaz, ne partagent pas son opinion sur les vapeurs. Ces investigateurs affirment notamment que les vapeurs aqueuses sont neutres pour la chaleur radiante. Selon Magnus, ils ont en vue les recherches de Tyndall et les résultats de ces recherches relatifs à l'adhérence des vapeurs, c'est-à-dire à la condensation des vapeurs sur la surface des plaques de sel gemme employées pour fermer ce tube, et sur la surface intérieure de ce tube.

En novembre 1880, le Conférencier a repris ses recherches sur ce sujet. Il a répété ses expériences antérieures, et il les a vérifiées avec diverses sources de chaleur.

Quant aux tubes, les uns avaient leur face interne polie, les autres, recouverte de noir de fumée. Les résultats obtenus avec ces deux genres de tubes sont essentiellement les mêmes.

Mais on peut supposer qu'un revêtement de noir de fumée réfléchit une certaine quantité de chaleur; il est donc désirable d'avoir une disposition qui supprime entièrement la réflexion interne. Voici le système adopté : on a choisi pour source de chaleur un fil de platine, rendu incandescent par un courant voltaïque. Un tube, de 38 pouces de longueur et de 6 pouces de diamètre, avait à chaque bout une ouverture circulaire de 3 pouces de diamètre, fermée par des plaques transparentes de sel gemme. Le tube était pourvu de trois robinets. L'un d'eux était relié à une grande machine pneumatique de Bianchi ; un autre à un appareil purifiant; par le troisième, on pouvait introduire des vapeurs et des gaz. Avant d'entrer dans le tube, les rayons calorifiques traversaient une lentille de sel gemme parfaitement taillée, au moyen de laquelle une

image de la spirale se formait sur la plaque de sel gemme la plus éloignée. Pour que l'image fût nette, on commençait par porter la spirale à l'incandescence, puis par l'introduction d'une résistance on ramenait la température au degré voulu. Le rayon calorifique émis dans ces conditions le long de l'axe du tube ne touchait pas du tout la surface intérieure. Aucune réflexion n'entrait en jeu; il ne pouvait y avoir absorption par des pellicules liquides hypothétiques recouvrant la surface interne; cependant, des expériences faites avec cet appareil ont entièrement confirmé les précédentes, dans lesquelles la plus grande partie de la chaleur qui atteignait la pile avait été réfléchie.

Quand j'ai pris pour source de chaleur un cylindre de chaux travaillé avec soin, dont une portion était rendue incandescente par un jet enflammé de gaz d'éclairage et d'oxygène, les résultats ont confirmé ceux obtenus avec la spirale. L'ordre d'absorption était de même. Seule différence : la fraction absorbée était moindre dans le cas de la chaux que dans le cas de la spirale.

Pour condenser la radiation provenant de la lumière donnée par la chaux, j'ai employé quelquefois des lentilles de sel gemme. Résultats identiques dans les deux cas.

Il y a dix ans je me servais d'un tube, dont la surface intérieure était fruste et terne; dimensions indiquées plus haut. Quand elle était chauffée dynamiquement par l'introduction d'un gaz, elle troublait quelque peu, par son pouvoir rayonnant, la pureté des résultats. Le tube dont je me suis servi dans mes dernières expériences était exempt de ce défaut, sa surface interne étant revêtue d'argent déposé par électrolyse et très polie. Grâce à cette disposition, le tube ne pouvait ni rayonner, ni absorber sensiblement.

Il nous reste à examiner si, comme on l'a dit, il se dépose des pellicules liquides sur les plaques de sel gemme

placées aux deux bouts du tube. Dans ce cas aussi, l'*experimentum crucis* est possible. Si l'absorption est due à de telles pellicules liquides, elle ne changera pas quand on écartera les deux plaques, l'espace qui les sépare étant rempli d'une grande quantité de vapeur; mais si elle est produite, comme je le soutiens, par les molécules de vapeur, elle augmentera en même temps que l'épaisseur de la couche absorbante. Pour beaucoup de gaz et quelques vapeurs, ce problème a été résolu dès 1863. Au moyen d'un appareil qui a été décrit à cette époque, des plaques de sel gemme polies pouvaient être mises en contact l'une avec l'autre, puis séparées graduellement, jusqu'à ce que la couche gazeuse remplissant l'intervalle eût quelques pouces d'épaisseur. Avec de la vapeur d'éther sulfurique, la distance entre les plaques étant de $\frac{1}{20}$ de pouce, on a remarqué une absorption de 2 pour 100. Quand on diminuait l'intervalle ou que l'on employait une vapeur plus faible, cette faible absorption elle-même disparaissait; tandis que, quand on passait de $\frac{1}{20}$ de pouce à 2 pouces, l'absorption arrivait de 2 pour 100 à 35 pour 100. Des expériences de ce genre, vérifiées il y a peu de temps, ruinent entièrement l'hypothèse suivant laquelle l'absorption observée serait produite par des pellicules liquides.

L'hypothèse de l'adhérence de la vapeur implique que les liquides exercent sur la chaleur radiante un pouvoir absorbant refusé à leurs vapeurs; en d'autres termes, elle implique que le siège de l'absorption se trouve dans la molécule considérée en bloc, et non dans les atomes constituants de cette molécule. Car si l'absorption était intramoléculaire, le passage du liquide à l'état de vapeur qui laisse intactes les molécules ne pourrait supprimer l'absorption. En 1864, j'ai prouvé que, quand des vapeurs en quantités proportionnelles aux densités de leurs liquides étaient examinées dans le tube à expérience, l'ordre de leurs pouvoirs absorbants était précisément celui présenté par

les pouvoirs absorbants des liquides qui avaient fourni ces vapeurs. Ce résultat a été récemment contrôlé et vérifié, de la façon la plus complète, au moyen d'appareils, dans lesquels la réflexion interne n'entre jamais en jeu. Il permet donc de supposer, avec une grande probabilité, que le siége de l'absorption est le même dans les liquides et dans les vapeurs.

Pour étudier ce problème de physique moléculaire, il était donc très désirable de comparer ensemble des quantités *égales*, au lieu de quantités proportionnelles de liquides et de vapeurs. Les liquides très volatils sont les seuls qui se prêtent à ces expériences, car ce sont les seuls qui puissent donner des vapeurs en quantité suffisante pour produire des couches d'une épaisseur pratique. Cependant je n'ai fait des expériences complètes que sur deux substances : l'hydrure d'amyle et l'éther sulfurique. Des expériences soignées et exactes, répétées nombre de fois, ont conduit à ce résultat : quand le nombre de molécules traversées par les rayons calorifiques dans la vapeur est le même que le nombre de molécules traversées dans le liquide, les absorptions sont identiques. Dans le tube argenté qui, comme je l'ai dit plus haut, a 38 pouces de long, la vapeur d'hydrure d'amyle, à une pression de 6,6 pouces de mercure, est équivalente à une couche liquide de 1^{mm} d'épaisseur; une colonne de vapeur d'éther sulfurique de même longueur, à une pression de 7,2 pouces de mercure, produirait également une couche liquide de 1^{mm} d'épaisseur. L'expérience a été faite de la façon la plus attentive, tant avec la lumière à la chaux qu'avec le platine incandescent. Il est impossible de dire qu'il y ait une différence quelconque entre l'absorption par la vapeur et l'absorption par le liquide. L'hypothèse de l'adhérence de la vapeur, imaginée pour expliquer les résultats que j'ai publiés, ne peut donc être maintenue plus longtemps.

Le 29 novembre 1878 j'ai eu le plaisir d'assister, dans

le laboratoire de l'Institution royale, aux expériences de M. Graham Bell, dans lesquelles un rayon lumineux concentré, rendu intermittent par la rotation d'un disque perforé, tombait sur diverses substances solides et produisait des sons musicaux. M. Bell fut naturellement amené, par ses expériences antérieures sur le sélénium, à conclure que cet effet était produit par les rayons lumineux du spectre. L'examen de ces expériences me persuada que les résultats étaient dus à l'intermittente absorption de la chaleur radiante. A cette époque, je faisais des expériences sur les vapeurs. Substituant mentalement de la matière gazeuse à la matière solide, je me représentais clairement l'expansion soudaine prise par un gaz absorbant ou une vapeur absorbante, à chaque choc du rayon calorifique, et la contraction soudaine au moment où le rayon était intercepté. Des pulsations, beaucoup plus fortes que celles qui pouvaient être obtenues au moyen de matière solide, seraient probablement ainsi produites; et ces pulsations, si elles étaient assez rapides, engendreraient des sons musicaux.

Cette idée fut contrôlée sur-le-champ. De l'éther sulfurique étant placé dans un tube à réactif, et le tube étant relié avec l'oreille, on faisait tomber le rayon intermittent sur la vapeur au-dessus du liquide. Un faible son musical fut entendu distinctement. L'éther formique fut essayé de la même manière et avec le même résultat. Puis vint le tour du bisulfure de carbone : la vapeur de ce liquide fut incapable de produire un son musical. Ces résultats, qui étaient parfaitement d'accord avec ceux que j'avais précédemment énoncés, furent rendus publics pendant une discussion à la Société des ingénieurs des télégraphes, le 8 décembre 1880. Il était donc évident que l'appareil, véritablement beau, de M. Bell n'était pas propre à produire l'effet maximum. M. Bell avait employé une série de lentilles pour concentrer son rayon. Dans le cas de gaz trans-

parents, ces lentilles, quoique pures, absorberaient une grande partie des rayons, très importante pour la production du son. J'ai donc eu recours à des lentilles de sel gemme et à des miroirs concaves argentés par devant. J'ai employé diverses sources de chaleur, y compris celle de la lampe électrique. La lumière à la chaux fut trouvée très convenable. Avec cette lumière et un miroir concave, des sons d'une intensité surprenante furent produits par tous les gaz et toutes les vapeurs à grand pouvoir absorbant. Le chlorure de méthyle fut le gaz le plus sonore. Transmis directement à l'oreille par un tube de caoutchouc, le son de ce gaz semblait aussi élevé que celui d'un orgue. Quand on eut abandonné le tube acoustique et qu'on eut choisi pour le gaz un récipient convenable, les sons furent entendus à 20 pieds de leur origine. En rangeant les gaz par rapport à l'intensité des sons émis ou de l'absorption exercée sur la chaleur radiante, on obtient deux séries qui se correspondent exactement.

L'éther sulfurique se trouve au sommet de l'échelle des vapeurs. Ce résultat est dû en partie à la grande volatilité du liquide. Toutefois, l'intensité du son est loin de dépendre entièrement de la volatilité. L'action spécifique des molécules sur la chaleur radiante apparaît aussi clairement dans ces expériences que dans celles faites antérieurement avec le tube et la thermopile. Quatre-vingts vapeurs ont été essayées relativement à leur pouvoir phonogène.

En ce qui concerne la vapeur d'eau, dont l'action sur la chaleur radiante est représentée comme nulle, même par les publications les plus récentes sur ce sujet, il était intéressant d'interroger la vapeur elle-même sur son pouvoir absorbant, et de recevoir de cette vapeur une réponse qui n'admît pas de doute. Un certain nombre de matras, de 1 pouce de diamètre environ, furent placés sous le récipient d'une machine pneumatique; à côté d'eux, un vase

contenant de l'acide sulfurique. Quand ils furent complètement secs, je les exposai à un rayon intermittent. L'air bien desséché, dans les matras, resta silencieux. Le plus léger mélange d'humidité suffisait pour lui donner le pouvoir de rendre des sons. Quand on place un peu d'eau dans un mince matras de verre et qu'on la chauffe au voisinage de son point d'ébullition, les sons produits par la vapeur développée sont excessivement élevés. Les matras employés dans ces expériences ont ordinairement un volume de 1 pied cube. On peut les réduire à $\frac{1}{5}$ ou même à $\frac{1}{100}$ de pied cube. Quand on vaporise une petite goutte d'eau dans ces petits matras et qu'on les expose au rayon intermittent, on entend des sons musicaux aigus.

Il faut considérer que la chaleur employée dans ces expériences venait d'une source très lumineuse : par suite, elle était moins absorbée que ne l'eût été de la chaleur venant de corps chauffés au-dessous de l'incandescence.

Pour rendre complète la corrélation entre le pouvoir phonogène et l'athermancie, j'ai examiné dans quelle mesure tous les gaz et toutes les vapeurs qui avaient été exposés au rayon intermittent augmentaient de force élastique par absorption de chaleur radiante. Je me servais d'un cylindre de verre, de 4 pouces de longueur et de 3 pouces de diamètre; ses extrémités étaient fermées par des plaques transparentes de sel gemme. Un étroit tube en U, contenant un liquide coloré qui se tenait au même niveau dans les deux bras, était relié à ce cylindre. On pouvait à volonté soit faire le vide dans ce dernier, soit le remplir d'un gaz ou d'une vapeur. Quand il était plein, on le faisait traverser par le rayon de lumière à la chaux, en enlevant subitement un double écran argenté; l'augmentation de force élastique était immédiatement accusée par la dépression du liquide dans l'un des deux bras du tube en U et son élévation dans l'autre. La différence du niveau dans les deux bras donnait, en pression d'eau, une

mesure de la chaleur absorbée. Avec les vapeurs plus fortes, il serait aisé de produire, à l'aide de cet instrument, une augmentation de force élastique correspondant à une pression de 1000^{mm} d'eau. L'intensité des sons correspondait, comme on pouvait s'y attendre, à l'énergie de l'absorption : elle variait depuis « excessivement forte », « très forte », « forte », « modérée », « faible », jusqu'à « imperceptible ». A ce propos, le conférencier a rappelé les expériences du professeur Röntgen, qui a cultivé avec indépendance et succès ce domaine de la Physique.

Pour conclure, le conférencier appelle l'attention sur les relations existant entre les faits constatés par lui et certains phénomènes météorologiques. Il rappelle les idées de Magnus sur le rôle du brouillard ou de la gelée blanche, et il signale diverses observations de Wells, qui sont en opposition avec ces idées. Il cite les observations de Wilson, de Six, de Leslie, de Denham, de Hooker, de Livingstone, de Mitchell, de Strachey et d'autres physiciens, et parle de l'action de la vapeur aqueuse sur la radiation solaire et la radiation terrestre. Il y a plusieurs années, le conférencier avait pensé à imiter l'action de la vapeur d'eau sur les rayons solaires en faisant passer un rayon de lumière électrique à travers une couche d'eau. En faisant cette expérience il avait examiné le spectre ainsi obtenu. La courbe représentant la distribution de la chaleur ressemblait à celle fournie par le spectre du soleil. La radiation calorifique invisible, égale avant l'absorption à près de huit fois la radiation visible, était réduite à deux fois environ. Si nous pouvions retirer l'écran constitué par la vapeur atmosphérique, une grande quantité de rayons ultra-rouges serait assurément restituée au spectre solaire. Cette conclusion a été récemment établie par de grandes expériences, dues au professeur Langley, qui écrivait, le 10 septembre, d'une hauteur de 12000 pieds, sur le mont Whitney « où l'air est peut-être plus sec qu'à toute

autre altitude égale, à laquelle on ait jamais fait des recherches scientifiques » : « Mes observations indiquent une grande différence entre la *distribution* de l'énergie solaire ici et celle à laquelle nous sommes accoutumés dans les régions d'humidité ordinaire. L'effet de la vapeur d'eau sur les rayons les plus réfrangibles est faible; il y a d'autre part un effet systématique, dû à l'absence de cette vapeur et montrant par contraste, d'une manière frappante, quelle est ordinairement son action sur le rouge et l'ultra-rouge. Le spectre ultra-rouge s'étend énormément au delà du point jusque auquel il avait été suivi jusqu'à présent. Faites sur une plus grande échelle que dans le laboratoire, sur la plus grande que puisse fournir la nature, et par des moyens complètement indépendants de ceux ordinairement appliqués à ces recherches, mes expériences peuvent vous intéresser. Étant publiées, elles dissiperont tous les doutes, quant à l'exactitude de votre opinion, défendue par vous depuis si longtemps, relative au pouvoir absorbant de cet agent sur la plus grande partie du spectre et à son importance prédominante pour modifier l'énergie solaire par rapport à nous. »

MESURE DES POTENTIELS CORRESPONDANT A DES DISTANCES EXPLOSIVES DÉTERMINÉES;

PAR M. J.-B. BAILLE.

Le potentiel d'un corps électrisé, par rapport à un point intérieur, présente une importance très grande pour l'étude de l'électricité. Pourtant la définition mathématique de cet élément ne correspond pas à un phénomène bien net, pouvant conduire à une mesure précise.

Dans l'étude de la chaleur, la température est mesurée par la dilatation d'un corps bien défini, de sorte que l'échelle des températures indique sûrement la qualité de la chaleur employée. De même, dans l'étude de la pesanteur, la différence de niveau correspond à une idée précise et susceptible de mesure.

Dans l'étude de l'électricité, il n'en est pas ainsi. Le *potentiel,* qu'on appelle quelquefois par analogie la *température* ou le *niveau* électrique du corps, peut être défini analytiquement : mais, pour le réduire en nombre, il faut le rapporter à quelque phénomène spécial.

La longueur de l'étincelle électrique peut être considérée comme une fonction de la différence des potentiels des corps entre lesquels elle jaillit ; et, comme c'est un phénomène très apparent et d'une mesure facile, j'ai pensé qu'il ne serait pas inutile d'avoir les potentiels correspondant à des distances explosives déterminées, et de former, pour ainsi dire, une échelle de potentiels, comme on a formé une échelle de températures ou de hauteurs.

Sir W. Thomson (1860) a déjà donné les potentiels correspondant à de petites longueurs d'étincelles. Mais il n'a pas dépassé $0^c,15$, et les nombres qu'il a obtenus sont probablement un peu faibles, comme j'en donnerai la raison dans la suite de ce travail.

M. Warren de la Rue (1877) a également cherché la force électromotrice nécessaire pour faire jaillir des étincelles, et l'a mesurée par un nombre d'éléments de piles au chlorure d'argent. Il n'a pas dépassé $0^c,21$ entre deux plans, et les nombres qu'il donne sont notablement plus forts que ceux de M. Thomson.

D'autres expérimentateurs, tels que MM. Masson, Gordon (1878), Gaugain, etc., ont également fait des mesures sur la pression ou la densité électrique des corps au moment où jaillit l'étincelle. Mais de ces expériences, faites dans des buts particuliers, il est difficile de conclure

l'échelle des potentiels correspondant à des distances explosives déterminées.

I. — Appareils de mesure.

La méthode que j'ai employée était, à quelques détails près, celle de sir W. Thomson, qui se servait d'un électromètre absolu.

Source d'électricité. — J'employais une petite machine de Holtz a double rotation, qui me paraît plus facile à construire que le modèle ordinaire. Ce sont deux plateaux de verre, vernis à la gomme laque, montés autour du même axe vertical, sur deux arbres différents et tournant en sens inverse. Quatre peignes, alternativement au-dessus et au-dessous du système des deux plateaux, sont réunis deux à deux à angle droit et forment deux conducteurs que l'on réunit au corps à électriser.

La théorie de ce modèle à deux rotations est la même que celle de la machine ordinaire. Les plateaux doivent également être amorcés et tourner très vite.

Cet appareil est plus facile à construire que le modèle ordinaire, puisqu'il n'y a pas de plateaux fixes, percés de fenêtres diagonales. Il présente cependant une très petite difficulté mécanique, qui est de faire tourner les plateaux en sens inverse autour du même axe. On la résout de différentes manières, en particulier, en faisant porter le plateau inférieur par un arbre formant manchon indépendant autour de l'arbre central, et celui-ci est muni de deux oreilles pour maintenir l'écart du manchon.

Cet appareil fournit plus d'électricité que l'appareil de Holtz ordinaire, puisqu'il alimente quatre peignes, par une vitesse relative double.

Malheureusement, je n'avais pu construire qu'une machine de petite dimension, et je ne pouvais obtenir sûrement que des étincelles de 4^{mm} à 5^{mm} entre deux plans.

Pour les distances explosives plus grandes, je me suis

servi d'un modèle de Holtz ordinaire à quatre plateaux.

Excitateur. — Je faisais jaillir une étincelle entre deux corps, l'un étant à la terre, l'autre communiquant avec le pôle négatif de la machine. J'ai vérifié à différentes reprises que les deux pôles donnaient les mêmes résultats ; mais, comme l'étincelle positive est parfois plus difficile à obtenir, les aigrettes se formant très facilement, je me suis servi de préférence de l'électricité négative.

Les deux branches de l'excitateur étaient l'une fixe, l'autre formée par une vis micrométrique, permettant de mesurer très exactement la distance entre les deux pôles. On pouvait terminer ces deux branches avec des corps quelconques, et étudier ainsi l'influence de la forme de l'excitateur sur le potentiel correspondant à une étincelle déterminée.

Le zéro de l'excitateur, défini par le contact sans pression des deux branches, était obtenu soit, comme le faisait M. Thomson, en prenant le point où l'étincelle cessait d'être visible, soit en interrompant un courant qui actionnait un téléphone. Ces deux procédés m'ont toujours donné des résultats à peu près identiques, et je les employais indifféremment l'un ou l'autre, selon la commodité du moment.

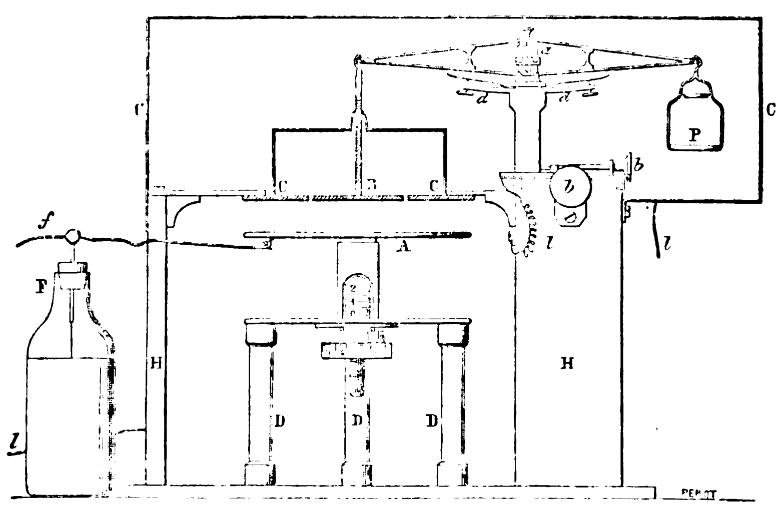
Balance. — Le potentiel était évalué par l'attraction qu'un disque fixe, très grand, exerçait sur une portion limitée d'un plan indéfini ; ce plan indéfini formait anneau de garde, et la portion centrale était le plateau d'une balance très sensible.

Le disque fixe, réuni au pôle de la machine, était porté par une vis micrométrique, permettant de mesurer très exactement la distance au plan de l'anneau de garde. Il était formé d'un cercle de cuivre, bien poli et nickelé, de 16^c de diamètre. Ce disque et sa vis micrométrique étaient portés par trois colonnes de verre, qui l'isolaient complètement du reste de l'appareil.

Le plateau mobile était un petit cercle d'aluminium suspendu par une tige au fléau d'une balance; l'autre plateau recevait les poids qui équilibraient l'attraction.

Le plateau de la balance était amené dans le plan fixe

Fig. 1.



A, disque électrisé attirant.
B, plateau en aluminium attiré.
C, anneau et boîtes de garde.
P, poids faisant équilibre à l'attraction.
a, godets de mercure faisant communiquer le levier avec le bâti et le sol.
b, vis de réglage.
d, support réglant le mouvement du levier.
F, condensateur.
D, colonnes de verre isolantes.
H, supports métalliques.
l, communication avec le sol.
f, communication avec la source.

de l'anneau de garde. Cette disposition ingénieuse de sir W. Thomson permet de négliger l'influence des bords et de regarder le plan mobile comme la partie centrale d'un plan continu et d'une densité électrique uniforme.

Ce plan était surmonté d'une boîte conductrice et réunie au sol ; de cette façon, le disque mobile était soustrait à toute influence autre que celle du plan fixe électrisé qui lui est parallèle.

Le fléau de la balance communiquait avec le sol par deux petites tiges portées par le couteau et plongeant dans des godets de mercure. La sensibilité de l'appareil n'était pas diminuée par ces tiges placées sur l'axe. Les autres dispositions que j'ai essayées ont toujours présenté quelque inconvénient : tantôt la communication avec le sol était insuffisante, tantôt les fils, en s'électrisant, attiraient des poussières qui souillaient la surface du mercure, etc.

La balance formait donc une sorte d'électromètre absolu. Elle avait été construite avec beaucoup de soin, et le fléau trébuchait d'environ $0^c,15$ pour une différence de poids d'un demi-milligramme.

Je me servais d'un système de poids très commode, faits avec un fil d'aluminium bien pesé et coupé à des longueurs définies.

II. — Établissement de la formule.

L'action d'un plan indéfini sur une portion finie d'un plan parallèle se calcule très facilement. On emploie le plus souvent, pour faire les calculs de ce genre, les formules de transformation de Green. Mais il est facile, dans ce cas particulier, de poser la formule d'une manière plus élémentaire.

Supposons en effet que, le disque fixe étant indéfini et le plateau mobile entouré d'un anneau de garde assez rapproché, l'action des bords soit négligeable et la densité électrique constante sur les deux surfaces en regard.

Soient ρ et ρ' ces densités électriques sur les plans fixe et mobile, c'est-à-dire les masses répandues sur l'unité de surface et évaluées en unités de masses électriques.

L'action d'un point $dx\,dy$ du plan fixe sur un point $dx'\,dy'$ du plan mobile est, d'après la loi de Coulomb,

$$\frac{\rho\,dx\,dy \times \rho'\,dx'\,dy'}{l^2},$$

l étant la distance des deux points.

Ces points sont les éléments de deux droites parallèles.

L'action d'une de ces droites indéfinies d'épaisseur dy sur l'autre droite finie d'épaisseur dy' et de longueur b, évaluée suivant la plus courte distance λ de ces droites, θ étant l'angle que la distance des deux points fait avec la perpendiculaire commune aux droites, est

$$\int \frac{\rho\rho' \, dx \, dx' \, dy \, dy'}{l^2} \cos\theta$$

avec

$$x = \lambda \operatorname{tang}\theta, \quad l = \frac{\lambda}{\cos\theta}, \quad dx = \frac{\lambda \, d\theta}{\cos^2\theta}.$$

En réduisant l'expression précédente, on obtient

$$\frac{\rho\rho' \, dy \, dy'}{\lambda} \int\int dx' \cos\theta \, d\theta = -\rho\rho' \frac{x'}{\lambda} dy \, dy' \sin\theta.$$

Et comme il faut intégrer cette expression entre o et b pour dx', et entre $\theta = 0$ et $\theta = \frac{\pi}{2}$ pour $d\theta$, en doublant l'expression, on obtient enfin

$$-2\rho\rho' \frac{b}{\lambda} dy \, dy'.$$

En faisant alors varier les y, les droites décrivent les plans parallèles; et la composante verticale de l'action d'un plan sur un autre, suivant leur courte distance D, est, en considérant que

$$D = \lambda\cos\omega, \quad y = D \operatorname{tang}\omega \quad dy = D \frac{d\omega}{\cos^2\omega},$$

$$\int\int -\frac{2\rho\rho' b}{\lambda} dy \, dy' \cos\omega$$
$$= -2\rho\rho' b \int\int \frac{D \, d\omega}{\lambda \cos^2\omega} \times \cos\omega \times dy' = -2\rho\rho' b y' \omega.$$

Il faut prendre cette intégrale, telle que le produit by' soit la surface du plateau attiré A, et faire varier ω de o à π : ce qui donne $F = -2\rho\rho' A \times \pi$ pour l'action d'un plan

indéfini, de densité ρ, sur un plan fini, parallèle, de surface A et de densité uniforme ρ'; le signe n'est pas à considérer, puisque le sens de la force dépend des signes relatifs de ρ et ρ', sur lesquels il n'y a aucune hypothèse à faire.

Cette force n'est pas aussi indépendante de la distance D qu'elle le paraît au premier abord. Car les densités électriques ρ et ρ' sont déterminées, non seulement par l'électrisation individuelle des plans, mais aussi par leur influence réciproque, laquelle dépend de leur distance. De sorte que, si la distance D changeait, les densités ρ et ρ' changeraient aussi, et par suite la force normale F.

Dans le cas de mon appareil, la distance verticale des plans est toujours restée petite, par rapport à leurs dimensions horizontales; de plus, les influences extérieures étaient soigneusement évitées. On peut donc admettre que, l'équilibre ayant lieu, les forces se réduisent à l'action du disque fixe sur le plateau mobile; par conséquent, l'épaisseur électrique est la même sur les deux plans en présence, comme elle serait la même sur deux sphères concentriques de rayon quelconque. On a donc, dans le cas particulier de mon appareil,

$$\rho = \rho' \quad \text{et} \quad F = 2\pi\rho^2 A.$$

Pour évaluer ρ, on emploie le théorème connu élémentaire: Une surface électrisée en équilibre, renfermant une masse électrique μ, la somme des forces normales aux éléments de cette surface est $4\pi\mu$. Or ici ces forces se réduisent à la composante verticale de l'action du plan inférieur sur la portion finie du plan supérieur; elle est égale à la dérivée du potentiel par définition, et pour l'unité de surface $\mu = \rho$. Donc

$$\frac{dV}{dD} = 4\pi\rho = \frac{V - V'}{D},$$

$$\rho = \frac{1}{4\pi} \frac{V - V'}{D}.$$

En éliminant ρ entre ces deux expressions, on a $V - V' = D\sqrt{\frac{8\pi F}{A}}$, formule connue et employée par sir W. Thomson, dans laquelle

V est le potentiel du plan inférieur,
V' est le potentiel du plan supérieur,
D la distance des deux plans,
A la surface du plateau attiré,
F la force équilibrant l'action électrique.

Dans mes études, deux cas se sont présentés. Le plus souvent, je faisais $V' = 0$. D'autres fois, pour mesurer de grands potentiels, je donnais à V' une valeur constante; dans les deux cas, la formule s'applique.

Pour établir cette formule, nous avons supposé la densité ρ exprimée en unités de masse électrique, c'est-à-dire en masse qui, agissant sur une masse identique à 1^c de distance, la repousse ou l'attire avec une force égale à l'unité de force.

Dans ce travail, toutes les distances, et en particulier D, sont mesurées en centimètres, A en centimètres carrés; F en unité de force que nous pouvons choisir soit dans le système ordinaire et égale à un gramme, soit dans le système C.G.S., et égale à une dyne.

Si la force est évaluée en dynes, la balance ne donnant que la masse des poids, il faut remplacer F par Pg ($g = 980^c,88$), et la formule devient

$$V - V' = D\sqrt{\frac{8\pi g P}{A}}.$$

On a adopté ici le système C.G.S.

V est donc exprimé en unités dérivées du système C.G.S., dans lequel l'unité de potentiel est produite par la masse 1 à la distance de 1^c. On peut se représenter ce potentiel comme étant celui d'une sphère de rayon 1^c,

qui, agissant sur une sphère égale et chargée de la même masse, à la distance de 1^c, la repousserait ou l'attirerait avec une force égale à une dyne.

Pour passer de ce système d'unités au système du gramme, il faudrait diviser les nombres donnés ci-dessous par $\sqrt{g}$, les forces n'entrant dans les formules que par leurs racines carrées.

Vérification de la formule. — Il était bon de vérifier la formule trouvée, et de rechercher quelle est l'influence des erreurs que l'on peut commettre.

1° J'ai d'abord fait varier la distance D des disques, en laissant fixes les autres éléments, en particulier la distance explosive qui donne la constance de V.

Le produit PD^2 doit être constant.

Voici quelques-uns des résultats trouvés :

Action sur un plateau de $1^c,95$ *de diamètre (ouverture de l'anneau de garde* $2^c,05$*), excitateur à pointes.*

LONGUEUR des étincelles.	0^c,5.		1^c,0.	
	P.	PD².	P.	PD².
Distance D = 0,50......	gr 0,288	0,0720	gr »	»
» 0,75......	120	0675	0,199	0,1119
» 1,00......	068	0680	114	1140
» 1,25......	046	0719	075	1171
» 1,50......	033	0743	051	1147
» 2,00......	018	0720	028	1120
Moyenne..........	»	0,0710	»	0,1139

La constance du produit PD^2 est très satisfaisante ; en prenant la moyenne de ces nombres comme valeur vraie, on voit que la plus grande divergence est environ $\frac{1}{20}$, c'est-à-dire que l'erreur commise sur la mesure de la distance

En éliminant ρ entre ces deux expressions, on a $V - V' = D\sqrt{\frac{8\pi F}{A}}$, formule connue et employée par sir W. Thomson, dans laquelle

V est le potentiel du plan inférieur,
V' est le potentiel du plan supérieur,
D la distance des deux plans,
A la surface du plateau attiré,
F la force équilibrant l'action électrique.

Dans mes études, deux cas se sont présentés. Le plus souvent, je faisais $V' = 0$. D'autres fois, pour mesurer de grands potentiels, je donnais à V' une valeur constante; dans les deux cas, la formule s'applique.

Pour établir cette formule, nous avons supposé la densité ρ exprimée en unités de masse électrique, c'est-à-dire en masse qui, agissant sur une masse identique à 1^c de distance, la repousse ou l'attire avec une force égale à l'unité de force.

Dans ce travail, toutes les distances, et en particulier D, sont mesurées en centimètres, A en centimètres carrés; F en unité de force que nous pouvons choisir soit dans le système ordinaire et égale à un gramme, soit dans le système C.G.S., et égale à une dyne.

Si la force est évaluée en dynes, la balance ne donnant que la masse des poids, il faut remplacer F par Pg ($g = 980^c,88$), et la formule devient

$$V - V' = D\sqrt{\frac{8\pi g P}{A}}.$$

On a adopté ici le système C.G.S.

V est donc exprimé en unités dérivées du système C.G.S., dans lequel l'unité de potentiel est produite par la masse 1 à la distance de 1^c. On peut se représenter ce potentiel comme étant celui d'une sphère de rayon 1^c,

qui, agissant sur une sphère égale et chargée de la même masse, à la distance de 1c, la repousserait ou l'attirerait avec une force égale à une dyne.

Pour passer de ce système d'unités au système du gramme, il faudrait diviser les nombres donnés ci-dessous par $\sqrt{g}$, les forces n'entrant dans les formules que par leurs racines carrées.

Vérification de la formule. — Il était bon de vérifier la formule trouvée, et de rechercher quelle est l'influence des erreurs que l'on peut commettre.

1° J'ai d'abord fait varier la distance D des disques, en laissant fixes les autres éléments, en particulier la distance explosive qui donne la constance de V.

Le produit PD^2 doit être constant.

Voici quelques-uns des résultats trouvés :

Action sur un plateau de 1c,95 de diamètre (ouverture de l'anneau de garde 2c,05), excitateur à pointes.

LONGUEUR des étincelles.	0c,5.		1c,0.	
	P.	PD².	P.	PD².
Distance D = 0,50......	gr 0,288	0,0720	gr »	»
» 0,75......	120	0675	0,199	0,1119
» 1,00......	068	0680	114	1140
» 1,25......	046	0719	075	1171
» 1,50......	033	0743	051	1147
» 2,00......	018	0720	028	1120
Moyenne..........	»	0,0710	»	0,1139

La constance du produit PD^2 est très satisfaisante ; en prenant la moyenne de ces nombres comme valeur vraie, on voit que la plus grande divergence est environ $\frac{1}{20}$, c'est-à-dire que l'erreur commise sur la mesure de la distance

affecte la mesure du potentiel de $\frac{1}{40}$ de sa valeur environ.

2° J'ai de même fait varier la surface A du plateau attiré, en prenant des cercles de différents rayons (dans ce tableau, les rayons r n'ont pas subi la correction dont il sera parlé plus loin).

Action sur des plateaux divers, à 1c de distance environ, ouverture de l'anneau de garde $r \pm 0^c,1$ (vide total égal à $0^c,2$), excitateur à pointes.

LONGUEURS des étincelles.	0c,5.		1c,0.	
	P.	$\frac{P}{r^2}$	P.	$\frac{P}{r^2}$
1 plateau $2r = 1,95$.....	gr 0,069	0,072	gr 0,101	0,106
2 » »	138	072	206	108
1 » $2r = 2,85$.....	138	068	212	104
1 » $2r = 3,42$.....	202	069	306	105
1 » $2r = 6,90$.....	355	074	525	110
Moyenne..........	»	0,071	»	0,107

Ici encore, on voit que la constance du rapport $\frac{P}{r^2}$ est très satisfaisante. L'erreur commise ne dépasse pas $\frac{1}{30}$ (1).

III. — Études préliminaires.

Je crois utile de rassembler ici diverses observations, qui se rapportent indirectement à la mesure des potentiels, et qui présentent cependant quelque intérêt.

Étincelles équivalentes. — On peut faire jaillir une

(1) Lorsque la surface attirée est très grande, on peut remarquer qu'il s'établit une sorte de compensation. Si, d'un côté, le disque attirant ne peut plus être considéré comme infini, de l'autre, la densité des bords augmente. Ces deux effets, qui ne sont probablement pas égaux, sont cependant de signes contraires.

première étincelle entre deux corps fixes, et une seconde, en dérivation, entre deux corps dont la distance varie jusqu'à ce que l'étincelle passe à peu près indifféremment par l'un ou par l'autre des deux excitateurs.

Ces longueurs sont alors équivalentes au point de vue électrique, et si l'on connaît le potentiel correspondant à l'une de ces distances explosives, on peut conclure que la seconde étincelle est également déterminée par ce potentiel.

En réalité, il faut que la source ait un très grand débit et que les distances explosives soient très courtes pour que les étincelles jaillissent à la fois par les deux côtés; mais on peut trouver assez exactement la distance limite pour laquelle l'étincelle change de côté.

Plusieurs expérimentateurs, Faraday et M. Gaugain entre autres, ont employé ce procédé, qui est commode, pour trouver rapidement les potentiels relatifs, mais qui n'est pas susceptible d'une grande précision. On sait en effet que, lorsqu'une première étincelle a jailli entre deux points, les suivantes jaillissent encore plus facilement entre ces points. L'air, échauffé par une première décharge, est devenu plus conducteur, et la distance explosive correspond alors à son potentiel moindre, ou bien les surfaces conductrices ont été légèrement altérées par une première décharge.

Quelle que soit la cause du phénomène, il est difficile de l'éviter, et l'on trouve toujours une longueur plus grande pour faire cesser les étincelles entre deux corps que pour les établir.

De plus, il faut observer qu'on peut difficilement admettre comme ayant des longueurs équivalentes, des étincelles rectilignes et des étincelles sinueuses; il faudrait donc ne comparer que des étincelles rectilignes, ce qui n'est pas toujours possible.

Je ne me suis servi de ce procédé que pour faire quel-

ques essais, et nullement pour préciser les phénomènes ou pour les mesurer.

Anneau de garde. — Sir W. Thomson a éliminé l'influence des bords des plateaux électrisés, en introduisant un anneau de garde dans les appareils d'électricité statique.

Théoriquement, il faudrait que le vide de l'anneau de garde fût infiniment petit, pour que le plateau fît partie du plan de l'anneau ; mais en réalité il doit exister toujours un vide entre les deux pièces, afin que le plateau attiré puisse se mouvoir sans frottement.

J'ai étudié de plusieurs façons quelle pourrait être l'influence du vide laissé entre le plateau et l'anneau de garde.

1° J'ai fait jaillir une étincelle entre une sphère de 1^c de diamètre et un plan relié à la terre, formé d'un disque central ($1^c,5$ de diamètre) et d'anneaux concentriques, laissant un vide de plus en plus grand. Je cherchais la longueur pour laquelle l'étincelle cesserait d'être centrale, pour s'élancer sur la rainure.

Mais le phénomène n'a pas cette allure simple.

L'étincelle, d'abord rectiligne et centrale, présente bientôt des sinuosités ; elle voyage alors autour du centre et décrit une sorte de cône circulaire dont la base sur le plan s'agrandit peu à peu et atteint lentement les bords du disque.

Quel que fût le vide formé par l'anneau de garde, je n'ai pas pu obtenir le saut brusque, qui m'aurait permis de calculer la densité relative au centre et aux bords du disque. Je n'ai même pas pu l'obtenir pour un disque isolé sans anneau de garde ([1]).

([1]) Je n'ai pu produire ce déplacement brusque de l'étincelle centrale qu'entre un plan et une calotte sphérique de même pourtour.

Ainsi une étincelle centrale de $0^c,75$ était brusquement remplacée par une étincelle sur les bords de $1^c,20$ avec un disque de 6^c de diamètre. Pour un autre diamètre de $1^c,5$, les longueurs d'étincelles ont été $0^c,17$ et $0^c,33$. Mais les étincelles des bords sont très sinueuses, et on ne peut pas prendre ces longueurs comme équivalentes.

Il faut conclure de ces expériences, quelque négatives qu'elles soient, que le bourrelet électrique occasionné par un vide presque égal à la moitié du rayon, est trop peu saillant pour allonger une étincelle, même d'une très petite quantité.

2° J'ai mesuré directement les différentes attractions que le disque exerce sur un plateau, diamètre $1^c,95$, entouré d'anneaux de garde variables à une distance d'environ $0^c,8$ (excitateur à pointes).

Voici le tableau des poids obtenus :

Diamètre du vide de l'anneau de garde en centimètres		$1^c,98$	$2^c,00$	$2^c,05$	$2^c,10$	$2^c,15$	$2^c,20$	$3^c,05$	$3^c,62$	$7^c,20$
Distance explosive.	$0^c,5$..	$0^g,066$	0,066	0,068	0,070	0,071	0,073	0,100	0,105	0,152
	$1^c,0$..	$0^g,102$	103	106	109	111	115	162	185	226

Comme on le voit, l'influence de l'anneau de garde se fait sentir jusqu'à la limite, et on ne peut même pas admettre que les poids obtenus avec le dernier anneau de garde soient ceux qui correspondent à un sillon nul, bien que le sillon total ne fût plus que de $\frac{3}{10}$ de millimètre. On peut cependant remarquer qu'alors l'influence est très faible.

M. Thomson a tenu compte de l'anneau de garde, en adoptant pour surface attirée la surface réelle du plateau, augmentée de la moitié du vide intermédiaire. Cet artifice établit une compensation très satisfaisante, ainsi qu'on peut le voir par le tableau suivant, qui contient le facteur $\frac{P}{4R^2}$, P étant les poids contenus dans le tableau précédent, et R le rayon du plateau corrigé.

Les nombres $\frac{P}{4R^2}$ écrits sur une même ligne horizontale devraient être égaux.

Vide total		$0^c,03$	$0^c,05$	$0^c,10$	$0^c,15$	$0^c,20$	$0^c,25$	$0^c,55$	$0^c,67$	$5^c,25$
2R		1,965	1,975	2,000	2,025	2,050	2,075	2,500	2,785	4,575
$\frac{P}{4R^2}$ correspondant aux distances explosives.	$0^c,5.$	0,0171	0,0169	0,0170	0,0171	0,0169	0,0170	0,0160	0,0135	0,0073
	$1^c,0.$	0,0244	0264	0267	0265	0264	0259	0259	0239	0109

La constance $\frac{P}{4R^2}$ est très satisfaisante, tant que le rayon de l'anneau de garde ne dépasse pas celui du plateau de $0^c,125$, c'est-à-dire du $\frac{1}{8}$ environ de sa valeur. Lorsque ce vide atteint $0^c,25$, c'est-à-dire près de $\frac{1}{3}$ du rayon, l'erreur n'est encore que le $\frac{1}{17}$ environ. Mais ensuite cette erreur augmente rapidement.

Il est donc nécessaire de maintenir le vide de l'anneau de garde dans les limites indiquées par ce tableau. Pour toutes les mesures faites dans ce travail, le rayon de la surface attirée a été corrigée de la façon indiquée par M. Thomson.

Régime de la machine. — La machine de Holtz donne de grandes quantités d'électricité, et les étincelles qu'on obtient sont de plus en plus longues, à mesure qu'on ouvre l'excitateur. Lorsque le temps est très sec, la longueur des étincelles ne paraît limitée que par les dimensions et l'isolement des diverses pièces de la machine, et en particulier des condensateurs.

Mais lorsque le temps est moins favorable, la limite des étincelles est assez rapidement atteinte. Les peignes positifs versent sur les plateaux en sens inverse du mouvement

une nappe très étalée et très longue; elle est à peine diminuée au moment des étincelles. Mais, à la limite, cette nappe se réduit tout à coup, ainsi que les points lumineux qui terminent les peignes négatifs, et brusquement les pôles changent de place, le bruissement de la machine devient plus intense, on sent une forte odeur d'ozone, il se produit un déplacement d'air assez fort; la machine se décharge rapidement, les condensateurs se vident, et il faut le plus souvent amorcer de nouveau les armatures, à moins de fermer aussitôt l'excitateur. Je dis le plus souvent et non pas toujours, parce que, en continuant à tourner la machine au moment où les pôles viennent de s'inverser, j'ai pu quelquefois obtenir, pendant assez longtemps, un bon fonctionnement de la machine, les nappes retournées.

La longueur limite de l'étincelle dépend de plusieurs éléments, de la vitesse des plateaux, de leurs dimensions, de la capacité de la machine, de la courbure de l'excitateur, et surtout des circonstances atmosphériques. Elle dépend aussi de la gomme laque qui recouvre les plateaux de verre : si ce vernis est trop épais, la machine fonctionne très bien, mais bientôt le vernis se fendille, se soulève par places sous la trajectoire des peignes, et la gomme laque devient dès lors incapable de recevoir de grandes quantités d'électricité. On est averti que la gomme laque est *fatiguée*, par de fréquents changements de pôle, sans cause apparente.

Voici, à titre de renseignements, les limites de l'étincelle fournie par la machine avec deux excitateurs différents, prises le 10 octobre 1881, où la machine fonctionnait médiocrement, et le 25 octobre, où elle fournissait de grandes quantités d'électricité [1].

---

[1] Pour établir ce tableau, je laissais tous les autres éléments de la machine aussi constants que possible. En particulier, les corps voisins,

		10 OCTOBRE.				25 OCTOBRE.	
		Étincelles.		Aigrettes.		Étincelles.	
		2 plans.	2 sphères de $1^c,7$.	Plans.	Sphères.	Plans.	Sphères.
		c	c	c	c	c	c
Entre les deux pôles..........		2,2	8,4	6,0	12,0	2,5	16,5
L'autre pôle de la machine étant à la terre, et l'étincelle jaillissant entre cette terre et le	Pôle +	1,4	3,4	12,0	12,0	1,6	3,5
	Pôle —	2,0	5,2	2,5	5,2	2,1	9,6

Ce tableau donne lieu à plusieurs remarques.

On voit d'abord que l'étincelle négative a une limite plus reculée que la positive. C'est une conséquence de ce fait que l'électricité positive a une tendance très marquée à s'échapper par des aigrettes.

La puissance d'une machine électrique ne devrait donc pas se mesurer, comme on le fait quelquefois, par la longueur de l'étincelle jaillissant entre les deux pôles, mais par la longueur maximum de l'étincelle négative.

Remarque. — Lorsqu'on fait jaillir une étincelle entre les deux pôles d'une machine, chacun des conducteurs est à un potentiel particulier qu'il serait difficile de connaître d'avance. Pour les trouver, il faudrait se servir des deux principes généraux suivants :

1° La différence des potentiels explosifs de deux conducteurs est une fonction de la distance $V - V' = \varphi(\delta)$, et l'on ne connaît pas toujours la forme de la fonction φ;

---

reliés au sol, étaient placés dans les mêmes positions. L'influence des corps neutres, voisins de l'excitateur, est considérable sur la longueur de l'étincelle limite. Je citerai, pour le montrer, l'exemple suivant.

La limite d'une étincelle entre deux sphères de 1^c, l'une positive, l'autre au sol, était de $3^c,5$; en entourant les deux sphères d'un large cylindre de $7^c,0$ de diamètre, la limite ne fut plus que $1^c,2$.

2° Le rapport de ces potentiels est inverse de celui des capacités des conducteurs.

Ce dernier principe est une conséquence des définitions mêmes. Soient, en effet, deux conducteurs de capacité C et C'; lorsqu'une étincelle jaillit entre eux et qu'ils sont ramenés à l'état neutre, une même quantité d'électricité se neutralise sur chacun d'eux, de sorte que l'on a $m = VC = V'C'$, ce qui démontre la règle énoncée.

Pour deux conducteurs quelconques, ce théorème est soumis à la condition qu'ils soient complètement déchargés par l'étincelle. Mais il est toujours vrai lorsque les conducteurs sont ceux d'une machine, car les quantités des deux électricités fournies sont toujours égales, sans être, pour cela, capables de porter leurs conducteurs respectifs à un même potentiel.

Ce théorème se vérifie très facilement. L'expérience suivante peut servir à cette vérification.

On sépare les deux pôles d'une machine par une distance explosive fixe, et on mesure le potentiel V du pôle positif, par exemple en formant la capacité C de ce pôle de l'électromètre seul. Si la capacité C' du pôle négatif est très petite, le potentiel V sera à peu près nul; les étincelles sont alors très faibles, bleuâtres et continues; de temps en temps, cependant, quelques-unes jaillissent plus brillantes que les autres. A mesure qu'on augmente la capacité négative, par l'addition de condensateurs, le potentiel positif augmente aussi très rapidement; les étincelles deviennent plus rares, plus brillantes, plus égales entre elles. Elles sont bientôt toutes identiques, et le potentiel positif tend vers un maximum fixe qui sera atteint lorsque la capacité C', de plus en plus grande, sera infinie, et qui correspond à la distance explosive déterminée. Ce potentiel est du reste le même, qu'il soit atteint par le pôle positif ou par le pôle négatif.

Aigrettes. — Le tableau précédent contient encore les

longueurs limites de l'aigrette, après lesquelles la machine se décharge.

On voit que l'aigrette se forme surtout au pôle positif : du côté négatif, les aigrettes qui peuvent se former sont toujours très courtes et disparaissent rapidement ([1]). Quand la machine fonctionne bien, il n'y a plus de limites à l'aigrette positive : il y a toujours quelque point voisin, relié au sol, vers lequel elle peut se former.

On sait que, lorsque la distance explosive augmente, tout le reste demeurant constant, l'étincelle, qui était d'abord la seule manifestation de la décharge, devient de plus en plus rare. Bientôt il se forme une aigrette de longueur continue qui disparaît un instant lorsque l'étincelle jaillit, ou lorsque l'on souffle dessus (du Moncel); puis l'étincelle disparaît; l'aigrette cesse d'être continue et se réduit à deux points brillants placés sur les sommets des pôles.

Comment varie le potentiel du conducteur, pendant que varie la distance explosive δ?

Pour résoudre cette question, j'ai fait les mesures consignées dans le tableau suivant : les autres éléments, tels que le débit de la machine, la capacité des conducteurs, etc., restaient constants.

([1]) Il se présente cependant au pôle négatif un phénomène particulier : lorsqu'on fait jaillir une étincelle entre une pointe négative et un plan positif, et lorsqu'on est près de la limite, il ne jaillit que quelques étincelles, puis il se forme une étoile brillante sous la pointe, et les étincelles s'arrêtent : elles ne reparaissent qu'au moment où la machine se ralentit. Pendant cette absence d'étincelles, le potentiel augmente légèrement. Ce phénomène, que l'on peut reproduire, quoique plus difficilement, avec d'autres excitateurs, est tout à fait analogue aux phénomènes capillaires dans les vases : on sait que le niveau de l'eau dans un vase peut s'élever au-dessus du bord, d'une quantité sensible, sans que l'eau s'écoule. Je n'ai obtenu ce phénomène, avec une netteté suffisante, qu'au pôle négatif.

Action sur un plateau de $3^c,42$ (*anneau de garde* $3^c,62$), *à la distance* 2^c, — $V = 100,7\sqrt{P}$.

Excitateur deux sphères de $0^c,1$.

DISTANCES explosives.	POLE +.			POLE —.			OBSERVATIONS.
	P.	V.	ΔV	P.	V.	ΔV.	
c 0,5	gr 0,090	30,2	"	gr 0,089	30,2	"	Étincelle rectiligne jusqu'à $0^c,4$.
1,0	125	35,2	5,0	127	35,2	5,0	
1,5	155	39,3	4,1	155	39,3	4,1	Aigrette intermittente à $1^c,5$.
1,8	178	42,3	5,0	176	42,3	5,0	Aigrette coninue à $1^c,8$, étincelle rare.
2,0	235	48,8	16,0	240	49,3	17,5	
2,5	345	59,4	10,5	320	57,0	7,7	Aigrette discontinue à $2^c,5$.
3,0	387	62,6	3,2	350	59,5	2,5	
3,5	425	65,6	3,0	382	62,1	2,6	
4,0	475	69,5	3,9	410	64,4	2,3	

Dans ce tableau, ΔV désigne l'accroissement du potentiel pour une distance explosive de $0^c,5$.

On voit que le potentiel croît d'abord assez régulièrement, tant que l'étincelle reste le seul phénomène de la décharge. Dès que l'aigrette se mélange à l'étincelle, le potentiel augmente brusquement beaucoup; cependant les deux pôles ont toujours le même potentiel pour une même distance δ.

Mais dès que l'aigrette n'est plus continue, les accroissements de potentiel redeviennent plus lents, et ce qu'il y a de plus inattendu, c'est que les deux pôles n'ont plus le même potentiel par une même longueur δ. Le négatif est notamment plus faible que le positif. La divergence augmente avec δ.

En rapprochant cette observation de celle de MM. Warren de la Rue et Hugo W. Muller, d'après laquelle la

décharge est bien plus continue au pôle négatif qu'au pôle positif, on peut se rendre à peu près compte du mécanisme de la décharge par aigrette : au pôle négatif, l'écoulement est régulier, et dû à un niveau à peu près constant; au pôle positif, l'écoulement est intermittent et le niveau monte et descend rapidement.

Quoi qu'il en soit, l'aigrette et l'étincelle ne sont donc pas deux formes différentes d'un même phénomène : la décharge disruptive. L'étincelle est la rupture brusque de l'équilibre statique d'un conducteur électrisé. L'aigrette, au contraire, indique que cet équilibre est à chaque instant troublé, et qu'il n'est pas atteint d'une manière permanente : c'est une sorte de courant électrique dont la régularité dépend d'une infinité d'éléments variables.

Ainsi, la force électromotrice déterminant ce courant, c'est-à-dire le potentiel du conducteur électrisé, varie avec l'afflux d'électricité arrivant de la source.

Pour le vérifier, j'ai établi une aigrette discontinue entre une pointe électrisée et un plan relié à la terre. Puis j'ai cherché la longueur de cette aigrette équivalente à une distance explosive déterminée. Voici les résultats trouvés :

Distances explosives entre deux sphères de 3^c de diamètre		0^c,5.		1^c,0.	
Signe de la pointe électrisée, le même que celui de la sphère de l'excitateur		+	−	+	−
Longueurs d'aigrettes équivalentes aux distances explosives précédentes	Appareil seul (capacité 1)	^{c} 2,40	^{c} 1,55	^{c} 4,60	^{c} 3,60
	Appareil et 1 condensateur (capacité 2)	2,45	1,65	5,90	4,30
	Appareil et 2 condensateurs (capacité 3)	2,50	1,70	6,50	4,50

Le débit de la source étant constant, il arrive à la pointe d'autant moins d'électricité que la capacité à remplir est plus grande et que les fuites partielles sont plus nombreuses. Donc, pour maintenir constant le potentiel de la pointe où se forme l'aigrette, il faut diminuer le pouvoir de celle-ci, c'est-à-dire en augmenter la longueur C'est ce que montre le tableau.

De même l'électricité positive formera des aigrettes équivalentes plus longues que la négative, puisque les fuites partielles sont plus nombreuses.

Le potentiel d'un conducteur dans lequel se trouve une fuite par aigrette varie encore avec d'autres éléments plus difficiles à définir, tels que l'accès plus ou moins abondant des molécules d'air, etc.

Le tableau suivant indique que la courbure de l'excitateur a également une influence. Ainsi les nombres d'une même colonne devraient être égaux, si les aigrettes se comportaient comme les étincelles.

Distance explosive entre deux plans....		0c,5.		1c,0.	
		Sphère de 3c.	Sphère de 0c,6	Sphère de 3c.	Sphère de 0c,6.
Longueurs équivalentes.	Étincelle.......	0,48	0,65	1,05	3,22
	Aigrette négative	0,34	0,35	1,00	2,40
	Aigrette positive.	0,52	0,65	1,50	∞

Les longueurs équivalentes d'étincelle indiquée dans ce tableau ont été trouvées à part avec un débit de la machine plus actif.

De tout cela, on peut conclure qu'il n'y a aucune régularité possible dans les mesures faites sur les aigrettes.

longueurs limites de l'aigrette, après lesquelles la machine se décharge.

On voit que l'aigrette se forme surtout au pôle positif : du côté négatif, les aigrettes qui peuvent se former sont toujours très courtes et disparaissent rapidement [1]. Quand la machine fonctionne bien, il n'y a plus de limites à l'aigrette positive : il y a toujours quelque point voisin, relié au sol, vers lequel elle peut se former.

On sait que, lorsque la distance explosive augmente, tout le reste demeurant constant, l'étincelle, qui était d'abord la seule manifestation de la décharge, devient de plus en plus rare. Bientôt il se forme une aigrette de longueur continue qui disparaît un instant lorsque l'étincelle jaillit, ou lorsque l'on souffle dessus (du Moncel) ; puis l'étincelle disparaît; l'aigrette cesse d'être continue et se réduit à deux points brillants placés sur les sommets des pôles.

Comment varie le potentiel du conducteur, pendant que varie la distance explosive δ?

Pour résoudre cette question, j'ai fait les mesures consignées dans le tableau suivant : les autres éléments, tels que le débit de la machine, la capacité des conducteurs, etc., restaient constants.

---

[1] Il se présente cependant au pôle négatif un phénomène particulier : lorsqu'on fait jaillir une étincelle entre une pointe négative et un plan positif, et lorsqu'on est près de la limite, il ne jaillit que quelques étincelles, puis il se forme une étoile brillante sous la pointe, et les étincelles s'arrêtent : elles ne reparaissent qu'au moment où la machine se ralentit. Pendant cette absence d'étincelles, le potentiel augmente légèrement. Ce phénomène, que l'on peut reproduire, quoique plus difficilement, avec d'autres excitateurs, est tout à fait analogue aux phénomènes capillaires dans les vases : on sait que le niveau de l'eau dans un vase peut s'élever au-dessus du bord, d'une quantité sensible, sans que l'eau s'écoule. Je n'ai obtenu ce phénomène, avec une netteté suffisante, qu'au pôle négatif.

Action sur un plateau de $3^c,42$ (*anneau de garde* $3^c,62$), *à la distance* 2^c, — $V = 100,7\sqrt{P}$.

Excitateur deux sphères de $0^c,1$.

DISTANCES explosives.	POLE +.			POLE —.			OBSERVATIONS.
	P.	V.	ΔV.	P.	V.	ΔV.	
c	gr			gr			
0,5	0,090	30,2	//	0,089	30,2	//	Étincelle rectiligne jusqu'à $0^c,4$.
1,0	125	35,2	5,0	127	35,2	5,0	
1,5	155	39,3	4,1	155	39,3	4,1	Aigrette intermittente à $1^c,5$.
1,8	178	42,3	5,0	176	42,3	5,0	Aigrette coninue à $1^c,8$, étincelle rare.
2,0	235	48,8	16,0	240	49,3	17,5	
2,5	345	59,4	10,5	320	57,0	7,7	Aigrette discontinue à $2^c,5$.
3,0	387	62,6	3,2	350	59,5	2,5	
3,5	425	65,6	3,0	382	62,1	2,6	
4,0	475	69,5	3,9	410	64,4	2,3	

Dans ce tableau, ΔV désigne l'accroissement du potentiel pour une distance explosive de $0^c,5$.

On voit que le potentiel croît d'abord assez régulièrement, tant que l'étincelle reste le seul phénomène de la décharge. Dès que l'aigrette se mélange à l'étincelle, le potentiel augmente brusquement beaucoup ; cependant les deux pôles ont toujours le même potentiel pour une même distance δ.

Mais dès que l'aigrette n'est plus continue, les accroissements de potentiel redeviennent plus lents, et ce qu'il y a de plus inattendu, c'est que les deux pôles n'ont plus le même potentiel par une même longueur δ. Le négatif est notamment plus faible que le positif. La divergence augmente avec δ.

En rapprochant cette observation de celle de MM. Warren de la Rue et Hugo W. Muller, d'après laquelle la

décharge est bien plus continue au pôle négatif qu'au pôle positif, on peut se rendre à peu près compte du mécanisme de la décharge par aigrette : au pôle négatif, l'écoulement est régulier, et dû à un niveau à peu près constant; au pôle positif, l'écoulement est intermittent et le niveau monte et descend rapidement.

Quoi qu'il en soit, l'aigrette et l'étincelle ne sont donc pas deux formes différentes d'un même phénomène : la décharge disruptive. L'étincelle est la rupture brusque de l'équilibre statique d'un conducteur électrisé. L'aigrette, au contraire, indique que cet équilibre est à chaque instant troublé, et qu'il n'est pas atteint d'une manière permanente : c'est une sorte de courant électrique dont la régularité dépend d'une infinité d'éléments variables.

Ainsi, la force électromotrice déterminant ce courant, c'est-à-dire le potentiel du conducteur électrisé, varie avec l'afflux d'électricité arrivant de la source.

Pour le vérifier, j'ai établi une aigrette discontinue entre une pointe électrisée et un plan relié à la terre. Puis j'ai cherché la longueur de cette aigrette équivalente à une distance explosive déterminée. Voici les résultats trouvés :

Distances explosives entre deux sphères de 3c de diamètre...................		0c,5.		1c,0.	
Signe de la pointe électrisée, le même que celui de la sphère de l'excitateur..		+	−	+	−
Longueurs d'aigrettes équivalentes aux distances explosives précédentes...........	Appareil seul (capacité 1).............	c 2,40	c 1,55	c 4,60	c 3,60
	Appareil et 1 condensateur (capacité 2)..	2,45	1,65	5.90	4,30
	Appareil et 2 condensateurs (capacité 3).	2,50	1,70	6,50	4,50

Le débit de la source étant constant, il arrive à la pointe d'autant moins d'électricité que la capacité à remplir est plus grande et que les fuites partielles sont plus nombreuses. Donc, pour maintenir constant le potentiel de la pointe où se forme l'aigrette, il faut diminuer le pouvoir de celle-ci, c'est-à-dire en augmenter la longueur C'est ce que montre le tableau.

De même l'électricité positive formera des aigrettes équivalentes plus longues que la négative, puisque les fuites partielles sont plus nombreuses.

Le potentiel d'un conducteur dans lequel se trouve une fuite par aigrette varie encore avec d'autres éléments plus difficiles à définir, tels que l'accès plus ou moins abondant des molécules d'air, etc.

Le tableau suivant indique que la courbure de l'excitateur a également une influence. Ainsi les nombres d'une même colonne devraient être égaux, si les aigrettes se comportaient comme les étincelles.

Distance explosive entre deux plans....		0c,5.		1c,0.	
		Sphère de 3c.	Sphère de 0c,6.	Sphère de 3c.	Sphère de 0c,6.
Longueurs équivalentes.	Étincelle.......	0,48	0,65	1,05	3,22
	Aigrette négative.	0,34	0,35	1,00	2,40
	Aigrette positive.	0,52	0,65	1,50	∞

Les longueurs équivalentes d'étincelle indiquée dans ce tableau ont été trouvées à part avec un débit de la machine plus actif.

De tout cela, on peut conclure qu'il n'y a aucune régularité possible dans les mesures faites sur les aigrettes.

Cette forme de la décharge dépend de trop d'éléments variables; et, dans un conducteur contenant une aigrette, le potentiel ne tend pas vers une limite fixe, déterminée par la plus grande longueur possible de l'étincelle.

IV. — Méthodes d'observation.

La principale difficulté que l'on rencontre dans la mesure des potentiels par l'électromètre est de conserver un conducteur à une même température électrique, pendant un temps assez long pour pouvoir faire la mesure. On a résolu cette difficulté de plusieurs manières.

Trop-plein. — M. Mascart indique un procédé de *trop-plein* électrique, pour maintenir cette constance du potentiel sur le conducteur. Le trop-plein est déterminé par une pointe positive, placée en face d'un plan relié au sol, et la longueur du trop-plein est équivalente à une distance explosive particulière.

J'ai déjà étudié cette disposition, et la longueur du trop-plein est ce que j'ai appelé jusqu'ici longueur de l'aigrette. Pour que ce procédé donnât des résultats réguliers, il faudrait que tous les éléments du conducteur restassent rigoureusement constants. Or, si l'on peut admettre que la capacité du conducteur soit toujours la même, il est difficile de faire la même hypothèse pour le débit de la source; ce débit varie dans des limites très étendues, même pendant une expérience : le moindre changement de l'état hygrométrique de l'air, les poussières qui s'attachent en si grand nombre au pôle positif et sur les plateaux de verre de la machine, les variations de la vitesse de rotation qui ne peut pas être rigoureusement uniforme, etc. Une foule de causes accidentelles, qu'on ne peut pas toujours définir, altèrent ainsi le débit de la machine pour un temps plus ou moins long.

De même, le courant d'air par lequel s'échappe l'élec-

tricité (vent électrique) devrait toujours rester identique à lui-même, ce qu'il est difficile d'admettre, car il y a toujours beaucoup de poussières voltigeant autour des corps électrisés.

Je n'ai jamais pu avoir des nombres réguliers avec le trop-plein. Les potentiels mesurés à l'électromètre ne peuvent être que des maxima; et, dans les conducteurs contenant une pointe, on n'est jamais sûr de les avoir atteints. Dans les mesures comparatives que j'ai faites, j'obtenais quelquefois des attractions plus fortes après une attente de quelques secondes qu'après plusieurs minutes. Je suis même porté à croire que le potentiel n'est pas constant sur tout le conducteur; mais les mesures que j'ai entreprises dans ce sens n'ont donné aucun résultat bien net; il aurait fallu avoir plusieurs appareils à indications simultanées, et intercaler des condensateurs entre ces appareils de mesure, ce qui aurait été une grande complication.

Voici les résultats d'une comparaison différente que j'ai faite. Je déchargeais le conducteur dont je mesurais le potentiel, d'abord par une étincelle seule, puis à la fois par l'étincelle et un trop-plein équivalent, puis enfin par le trop-plein seul. Les poids obtenus ont augmenté à mesure. Dans une autre expérience, les poids obtenus dans les deux dernières colonnes ont été différents et plus forts encore.

Action sur un plateau, 6^c,90 *de diamètre* (*anneau de garde* 7^c,05), *à environ* 0^c,8 *de distance. — Excitateur deux sphères de* 0^c,1.

DISTANCES explosives.	ÉTINCELLE seule.	ÉTINCELLE ET TROP-PLEIN.	TROP-PLEIN, équivalent seul
c	gr	gr	gr
0,1	0,570	0,575	0,590
2	1,730	1,800	1,840
3	3,400	3,520	3,610
4	5,500	5,590	5,750
45	6,470	6,530	6,960

Dans les mesures définitives que je rapporte dans le courant de ce travail, je ne me suis jamais servi du trop-plein électrique.

Étincelles continues. — Sir W. Thomson faisait jaillir une série continue d'étincelles entre les deux branches de l'excitateur, et il mesurait le potentiel du conducteur électrisé.

On ne peut obtenir ainsi qu'une valeur inférieure au potentiel cherché. En effet, lorsqu'une source d'électricité charge un conducteur, le potentiel de celui-ci, d'abord nul, croît de plus en plus jusqu'à une limite maximum qui serait le potentiel de la source, s'il n'y avait dans le voisinage des corps neutres vers lesquels une étincelle ou une aigrette peut jaillir. Aussitôt que la décharge s'est produite, le potentiel du conducteur retombe brusquement à une valeur voisine de zéro, d'où il recommencera à s'élever par les afflux nouveaux.

Cette valeur inférieure, à laquelle retombe le potentiel d'un conducteur après l'étincelle, dépend de plusieurs éléments : du débit plus ou moins grand de la source, des circonstances atmosphériques, de la nature des corps isolants entrant dans l'appareil et surtout de la capacité du conducteur. En rapprochant brusquement les branches de l'excitateur entre lesquelles vient de jaillir une première étincelle, j'en ai obtenu une deuxième plus petite, qui pourrait servir de mesure au potentiel résidu. Cette deuxième étincelle a présenté une longueur variable entre le tiers et le huitième de la première; c'est-à-dire le résidu avait toujours une valeur appréciable.

Donc un conducteur, qui laisse jaillir une série continue d'étincelles, passe rapidement du potentiel maximum au potentiel résidu, et inversement. Dans ces conditions, la mesure ne peut donner qu'une valeur intermédiaire, d'autant plus rapprochée du maximum que la capacité du conducteur sera plus faible et la source plus abondante.

Mais il serait difficile d'admettre que la valeur mesurée correspondît toujours au maximum. C'est à cette cause que j'attribue la faiblesse des nombres donnés par M. Thomson.

J'ai essayé de mesurer le potentiel d'un conducteur qui se déchargeait pour une série continue d'étincelles. Le plateau attiré était animé d'un tremblement et je considérais comme poids exact celui pour lequel tout tremblement avait disparu. J'ai obtenu des nombres toujours plus petits que les nombres réels.

Etincelles condensées. — J'ai disposé mon appareil de façon que l'étincelle, au lieu de jaillir d'une manière continue, ne se produisît qu'à des intervalles assez longs, et que le potentiel maximum fût atteint lentement. Je pouvais alors admettre qu'au moment de l'étincelle le conducteur tout entier, et par conséquent le disque attirant, était à un potentiel uniforme, déterminé par la distance explosive (¹).

La capacité du conducteur pouvait être augmentée indéfiniment par l'introduction de bouteilles de Leyde en quantité suffisante. Les condensateurs dont je me servais étaient formés de bouteilles en verre vert anglais, de 2^{lit} environ, remplies d'acide sulfurique concentré, bien bouchées et recouvertes extérieurement d'une feuille d'étain.

Il est inutile de mettre un intervalle plus grand que quatre à cinq secondes entre les étincelles successives. A partir de cet intervalle, la constance des poids, égaux à

(¹) Si l'on voulait se rendre un compte bien exact de la manière dont s'accroît avec le temps le potentiel d'un conducteur de capacité déterminée, il faudrait observer que, pour chaque intervalle de temps dt, l'accroissement du potentiel dV est la différence entre l'afflux constant de la source $m\,dt$ et la déperdition de l'électricité $KV\,dt$:

$$dV = m\,dt - KV\,dt.$$

La difficulté pratique que l'on rencontre dans ce problème, c'est la définition exacte de m et de K.



l'attraction, devient satisfaisante et l'échauffement de l'air par les étincelles successives n'est plus à craindre. Le tableau suivant indique l'attraction en grammes d'un plateau de $1^c,95$ de diamètre (anneau de garde $0^c,05$) à la distance de 1^c environ. (Excitateur : deux pointes émoussées).

Distances explosives	$0^c,5$.	$1^c,0$.
Étincelles continues	gr 0,110	gr 0,168
2 étincelles par 1 seconde	122	178
1 » 2 »	130	190
1 » 5 »	138	205
1 » 15 »	139	204

Cette méthode des étincelles condensées présente plusieurs inconvénients. D'abord les fortes étincelles oxydent rapidement les surfaces de l'excitateur et augmentent par cela même la distance explosive. Il faut avoir soin de nettoyer fréquemment les surfaces et de les tenir polies.

Enfin, malgré une communication à la terre très soigneusement établie par deux côtés différents, avec les tuyaux d'eau et les tuyaux de gaz, il se produisait un phénomène de choc en retour. Le fléau de la balance se trouvait, pendant un instant très court, fortement électrisé, assez fortement même pour donner des étincelles de quelques millimètres et pour rejeter au loin les petits poids de 1^{mg} ou de 2^{mg} placés sur la balance. Aussi, les parois de la cage agissaient sur le levier de la balance, d'une façon irrégulière, et d'autant plus gênante que l'étincelle mettait en jeu une plus grande quantité d'électricité. Au moment où l'étincelle venait de jaillir, une attraction ou une répulsion brusque et considérable se manifestait et pouvait tromper sur les poids mesurant l'attraction directe.

Cet inconvénient aurait été très grave, et m'aurait certainement fait abandonner cette méthode, si, par une communication très exacte avec le sol, je n'étais parvenu à le diminuer beaucoup et même à le supprimer le plus souvent. Je me suis même décidé, dans les derniers temps, pour la mesure des forts potentiels, à entourer la balance tout entière d'une cage en toile métallique, communiquant avec le sol. Le fléau était alors intérieur, et il ne recevait plus aucune influence gênante.

V. — Étude des plans.

J'ai mesuré d'abord les potentiels nécessaires pour faire jaillir une étincelle de longueur déterminée entre deux plans.

Conduite d'une expérience. — La densité électrique sur un plan ne peut être considérée comme constante que sur la partie centrale; elle devient plus grande vers les bords, de sorte que l'étincelle jaillit toujours sur le pourtour des pièces, indiquant un potentiel moindre que celui correspondant à leur distance.

J'employais donc l'artifice de sir W. Thomson, et faisais jaillir une étincelle entre un plan et une calotte sphérique de grand diamètre (18^c). Les bords de la calotte étaient assez éloignés du plan; néanmoins, avec de grands potentiels, ils auraient laissé échapper des aigrettes qui auraient gêné les mesures. Je les avais donc entourés d'une bande de gutta-percha. C'est cet ensemble de deux corps que j'appelais *les plans*.

Cette calotte sphérique communiquait avec la terre; le plan était relié à la machine électrique et au disque attirant. Le plateau attiré de la balance était amené dans le plan de l'anneau de garde, et il reposait sans pression sur un arrêt disposé à cet effet.

Le fléau ne pouvait prendre qu'un mouvement très

court dans le sens de l'attraction, et un certain nombre de milligrammes, placés dans la balance, compensaient cette attraction. Si les poids étaient trop faibles, le fléau s'abaissaient d'autant plus vite avant l'étincelle, que les poids étaient plus faibles. J'augmentais donc les poids jusqu'à ce que l'attraction fût nulle.

Il fallait éviter ici une petite difficulté. Au moment d'atteindre l'équilibre, le mouvement du plateau devenait de moins en moins perceptible; il arrivait à n'être plus qu'une sorte de tension verticale de la tige du plateau. A ce moment, je considérai l'équilibre comme atteint; mais alors les plus petites vibrations étrangères avaient le même aspect que cette tension à peine visible, et il importait de ne pas confondre ces effets de causes diverses.

Les poids, adoptés comme mesure de l'attraction électrique, sont la moyenne entre le dernier poids qui laissait subsister cette attraction et le premier qui l'annulait tout à fait. Je faisais toujours au moins deux mesures à plusieurs jours d'intervalle; elles étaient toujours très concordantes, et les tableaux ci-après sont les moyennes de ces deux mesures indépendantes.

Résultats. — On peut voir que les valeurs données par ces tableaux, qui empiètent les uns sur les autres, sont pourtant très régulières, bien que les observations aient été faites à des époques et avec des éléments différents.

1° *Action sur un plateau de* $3^c,42$ (*anneau de garde* $3^c,62$) *à la distance* $0^c,2$

$$V = 10,066\sqrt{P}.$$

δ = DISTANCES explosives.	P.	V POTENTIEL.	DENSITÉ $\frac{1}{4\pi}\frac{V}{\delta}$.	V DONNÉS par M. Thomson.
c 0,0015	gr 0,020	1,42	75,4	
0020	026	1,62	64,5	
0025	036	1,90	60,5	1,345
0050	062	2,51	39,9	1,869
0075	078	2,81	29,8	2,396
0100	098	3,15	25,1	2,723
0125	120	3,48	22,1	2,979
0150	143	3,80	20,1	3,295

2° *Action sur un plateau de* $3^c,42$ (*anneau de garde* $3^c,62$) *à la distance de* $0^c,5$.

$$V = 25,166\sqrt{P}.$$

δ = DISTANCES explosives.	P.	V.	DENSITÉ $\frac{1}{4\pi}\frac{V}{\delta}$.	V DONNÉS par M. Thomson.
c 0,01	gr 0,016	3,17	25,2	2,723
02	032	4,51	17,9	3,956
03	061	6,22	16,5	5,016
04	085	7,32	14,6	6,142
05	120	8,71	13,8	7,248
0,06	0,153	9,84	13,2	8,758
07	198	11,20	12,7	
08	242	12,38	12,3	
09	285	13,44	11,9	
10	340	14,67	11,7	12,360
0,11	0,392	15,75	11,4	
12	448	16,84	11,1	
13	508	17,94	11,0	
14	570	19,00	10,8	
15	642	20,16	10,7	17,350

3° *Action sur un plateau de* $1^c,95$ (*anneau de garde* $2^c,05$) *à la distance* $1^c,0$.

$$V = 88,584\sqrt{P}.$$

DISTANCES explosives δ.	P.	V.	$\rho = \frac{1}{4\pi}\frac{V}{\delta}$.
c 0,025	gr 0,0045	5,94	18,86
050	00975	8,68	13,76
075	018	11,87	12,57
100	028	14,79	11,76
0,125	0,039	17,45	11,06
150	0525	20,29	10,76
175	0675	22,94	10,43
200	083	25,51	10,15
0,225	0,101	28,17	9,96
250	118	30,47	9,70
275	136	32,69	9,46
300	159	35,35	9,37
0,325	0,182	37,83	9,25
350	203	39,95	9,08
375	227	42,17	8,94
400	255	44,74	8,90
0,425	0,285	47,30	8,86
450	315	49,70	8,79
475	348	52,18	8,75
500	378	54,48	8,67

4° *Action sur un plateau de* $3^c,42$ (*anneau de garde* $4^c,62$) *à la distance* $2^c,0$.

$$V = 100,663\sqrt{P}.$$

DISTANCES explosives δ.	P.	V.	$\rho = \frac{1}{4\pi}\frac{V}{\delta}$.
c	gr		
0,40	0,198	44,80	8,90
45	243	49,63	8,78
50	292	54,36	8,65
55	345	59,09	8,55
60	402	63,82	8,47
65	467	68,75	8,42
70	542	74,09	8,42
75	617	79,02	8,39

5° *Action sur un plateau de* $3^c,42$ *électrisé* (*anneau de garde* $3^c,62$) *à la distance* $2^c,0$.

$$V = 100,663[\sqrt{P} + \sqrt{P'}].$$

DISTANCES explosives δ.	$\sqrt{P} + \sqrt{P'}$.	V.	ρ.
c	gr		
0,70	0,730	73,48	8,35
75	796	80,13	8,50
80	843	84,86	8,44
85	893	89,89	8,42
90	941	94,72	8,38
95	995	100,16	8,38
1,00	1,048	105,50	8,39

Les valeurs de V ne paraissent pas liées aux distances δ par une relation simple; cependant les points de l'hyperbole

$$V^2 = 10500[\delta + 0,08]\delta$$

ne s'éloignent pas beaucoup des nombres trouvés expérimentalement.

Mesure des grands potentiels. — L'appareil avait été construit surtout pour la mesure des petits potentiels, et je ne pensais pas dépasser la distance explosive $0^c,5$. Mais jusqu'à cette limite j'ai obtenu des résultats tellement réguliers que j'ai voulu prolonger les observations.

J'ai alors été en butte à de nouvelles difficultés. L'isolement n'était plus suffisant, et, à chaque instant, des aigrettes se déclaraient en divers points; il fallait obturer ces fuites par de fortes couches de matières isolantes, ce qui rendait l'appareil de plus en plus dissymétrique. Des étincelles même jaillissaient entre les diverses pièces, et surtout entre les bords du disque attirant et de l'anneau de garde.

Pour éviter ces étincelles, j'augmentais d'abord la distance des plans de l'électromètre. Mais je n'ai pas voulu dépasser la distance 2^c, afin de pouvoir considérer toujours le disque attirant comme indéfini. Enfin, après plusieurs essais, je me suis servi de l'artifice suivant, qui m'a donné d'assez bons résultats. J'ai donné à la balance tout entière, et par conséquent au plateau attiré et à l'anneau de garde, un potentiel particulier V'.

Pour cela, j'ai isolé complètement la balance en l'entourant d'une cage métallique communiquant électriquement avec elle, et je mesurais à part V' et la différence $V - V'$.

On peut donner à la balance ce potentiel V', soit avec une deuxième machine électrique, soit par la décharge en cascades de bouteilles de Leyde disposées à cet effet, et enfin plus simplement encore par l'influence du disque inférieur sur l'anneau de garde.

En effet, ces deux grands plans forment un condensateur à lame d'air. Lorsque l'armature supérieure, c'est-à-dire la balance, communique avec le sol, elle est au po-

tentiel o, ce qui est la position ordinaire; si elle est tout à fait isolée, elle est à un potentiel variable, dont l'évaluation théorique aurait été difficile. Mais elle peut être maintenue à un potentiel particulier V′ par une étincelle de longueur fixe, jaillissant entre le conducteur et le sol. Le procédé était donc très simple; je disposais dans le conducteur de la balance un deuxième excitateur, dont je réglais la distance explosive jusqu'à ce que les étincelles et les aigrettes gênantes ne se produisissent plus; et je faisais les mesures comme à l'ordinaire; puis, sans rien déranger, je mettais le disque inférieur au sol, et je pesais le potentiel V′ ([1]).

Avec cet artifice, j'aurais pu mesurer des potentiels plus élevés que ceux auxquels je me suis arrêté. Mais d'un côté l'étincelle, qui était restée très sensiblement rectiligne jusque-là, commençait à présenter des sinuosités de plus en plus marquées, et les longueurs explosives n'auraient pas été faciles à mesurer. En outre, la machine dont je me servais, bien que très énergique (4 plateaux de 60^c), ne donnait pas d'étincelles plus longues que 1^c,5 entre deux plans; et cette limite s'abaissait rapidement, lorsqu'on mettait l'électromètre, dont la capacité était assez grande, en contact avec le pôle de la machine. La distance 1^c n'a même été atteinte que très péniblement, et en s'entourant de précautions minutieuses.

Ce procédé soulève plusieurs objections.

L'influence du disque inférieur déterminait dans le deuxième excitateur une série continue d'étincelles; et il était difficile d'admettre que tout le conducteur fût en équilibre statique et au potentiel V′. Si le disque inférieur

([1]) L'appareil étant ainsi disposé, on peut vérifier très facilement que, lorsque V = V′, il n'y a pas d'action : c'est-à-dire que deux corps électrisés au même potentiel ne se repoussent pas, quelle que soit la densité sur chacun d'eux. Je n'ai même pas eu d'action lorsque le disque supérieur n'avait pas d'anneau de garde.

est positif, le plateau supérieur électrisé par influence sera négatif; il sera dès lors soumis à deux actions directement opposées: l'une F est l'attraction ordinaire du disque sur le plateau; l'autre F′ est la somme des actions des masses électriques positives répandues sur tout le conducteur et s'écoulant continuellement par l'étincelle.

J'admets que cette deuxième force F′ est constante, puisque la longueur de l'étincelle continue par laquelle s'échappe le surplus de l'électricité positive est fixe. Il faut pour cela que la distribution de l'électricité ne soit pas changée, c'est-à-dire que le conducteur, formé par la balance, ait non seulement une capacité, mais encore une forme invariable, et que la disposition des corps voisins soit restée la même. Or, on n'est jamais sûr de cette immobilité des corps voisins, l'observateur lui-même agissant par influence sur la balance électrisée.

De plus, pour faire la pesée V′, je mettais le disque au sol, et j'électrisais directement la balance. J'admets alors que le plateau est exactement dans le même état que pendant la première pesée, bien que le disque inférieur ne soit plus électrisé; je suppose, en d'autres termes, que le potentiel V′, de quelque façon qu'il soit obtenu, ne dépend pas du potentiel V du disque parallèle. Or rien ne justifie cette hypothèse. Cependant la régularité des résultats trouvés montre bien que, dans mes expériences du moins, elle n'est pas éloignée de la vérité.

Le tableau suivant contient le détail des deux pesées que j'ai faites en me servant de cet artifice, et dont la moyenne $\sqrt{P} + \sqrt{P'}$ a été portée dans le cinquième tableau précédent. On voit que ces deux expériences donnent des sommes $\sqrt{P} + \sqrt{P'}$ à très peu près identiques; la plus grande erreur est 0,011 pour $\delta = 0,95$ ($0^{gr},989$ et $1^{gr},000$).

DISTANCES δ.	25 OCTOBRE.				28 OCTOBRE.			
	P'.	$\sqrt{P'}$.	P.	$\sqrt{P}$.	P'.	$\sqrt{P'}$.	P.	$\sqrt{P}$.
c 0,70	0,0165	0,128	0,363	0,602	0,0505	0,225	0,255	0,505
75	.	.	445	667	.	.	327	572
80	.	.	512	715	.	.	382	618
85	.	.	580	761	.	.	450	671
90	.	.	655	809	.	.	518	719
95	.	.	742	861	0,322	0,567	188	433
1,00	.		850	922	.	:	230	479

Densité et pression électrique. — On considère souvent, dans les calculs de l'électricité statique, la masse d'électricité répandue sur l'unité de surface du conducteur, c'est-à-dire la densité moyenne de ce conducteur. Tant que le conducteur est en équilibre électrique, la densité moyenne peut être calculée; mais, au moment où l'étincelle jaillit, nous ne savons pas si la distribution de l'électricité n'est pas troublée par cette décharge, et si la couche reste semblable à elle-même jusqu'à la limite.

En supposant cependant qu'il en soit ainsi, on peut calculer la densité d'un plan électrisé à un potentiel déterminé. La relation qui lie le potentiel V à la densité moyenne est $\rho = \frac{1}{4\pi}\frac{V}{D}$, D désignant la distance du point où le potentiel est V au point où il est o. Cette distance n'est pas autre chose que la distance explosive δ, de sorte que l'on peut calculer ρ. Les densités correspondant à chaque distance explosive δ sont contenues dans les tableaux précédents.

On voit que la densité moyenne sur un plan électrisé, d'abord très élevée pour les petits potentiels, diminue rapidement et tend vers une limite constante. Ainsi la

densité est à peine plus faible pour une distance explosive de 1^c que pour une autre de $0^c,4$.

Je rappelle que la densité moyenne d'un plan au moment de l'étincelle est exprimée en unités de masse électrique. Chacune de ces unités de masse, si l'on pouvait les considérer à part, exercerait sur une masse égale, à un centimètre de distance, une action de 1 dyne.

On considère quelquefois encore la pression que l'électricité exerce sur l'air extérieur pour s'échapper en étincelles. D'après la formule $F = 2\pi\rho^2 A$, la force normale qu'un plan électrisé, à la densité ρ, supporte par unité de surface est

$$F = 2\pi\rho^2 = \frac{1}{8\pi}\left(\frac{V}{\delta}\right)^2.$$

En remplaçant V par les différentes valeurs trouvées, on aurait F, exprimée en dynes. Pour l'avoir en grammes, il faudrait diviser les nombres trouvés par g.

Voici deux valeurs extrêmes qui résultent de mes expériences : un plan électrisé, capable de fournir une étincelle de $\frac{1}{10}$ de millimètre à Paris, exerce sur l'air une pression de $3988^{\text{dynes}} = 4^{\text{gr}},066$ par centimètre carré de surface; et un plan capable de fournir une étincelle de 1^c exerce sur l'air une pression de $442^{\text{dynes}},29 = 0^{\text{gr}},451$ par centimètre carré de surface.

La pression atmosphérique exerçant par centimètre carré une pression de $1033^{\text{gr}},6$, on peut faire la comparaison des pressions. On voit, par exemple, que la pression électrique correspondante à 1^c d'étincelle n'est, à peu près, que la $\frac{2}{1000}$ partie de la pression atmosphérique normale.

VI. — Étude de l'excitateur.

Les observations de nombreux expérimentateurs, Riess et Gaugain entre autres, ont montré que les potentiels

variaient avec la courbure de la surface de l'excitateur ; mais les résultats qu'ils ont obtenus paraissent souvent peu concordants, et il m'a été difficile de m'y reconnaître. J'ai donc préféré étudier à part cette question et le faire aussi complètement que possible.

J'ai étudié les potentiels nécessaires pour faire jaillir des étincelles entre des sphères de diamètres divers et entre des cylindres concentriques.

I. *Excitateurs cylindriques.* — Je formais une sorte de condensateur cylindrique à lame d'air, avec deux tubes de cuivre concentriques, l'intérieur étant électrisé et l'extérieur réuni à la terre ; puis je mesurai le potentiel du conducteur au moment où l'étincelle jaillissait entre les deux tubes. Pour éviter l'action des bouts des cylindres, je prenais le tube intérieur très long, et le tube extérieur avait ses extrémités largement évasées.

Il y a une certaine difficulté à rendre les tubes exactement concentriques. On s'aperçoit que le centrage est suffisant lorsque les premières étincelles voyagent et ne se produisent ni au même point, ni sur la même génératrice.

Voici les résultats obtenus :

Action sur un plateau de $3^c,42$ (*anneau de garde* $3^c,65$) *à la distance* $2^c,0$.

$$V = 100,662\sqrt{P}.$$

NUMÉROS d'ordre.	TUBE intérieur $2r$.	TUBE extérieur $2R$.	DISTANCES explosives $R-r$.	P (poids).	V (potentiel).	ρ par les observations.	ρ_1 par le calcul.	$\frac{\rho_1}{\rho}$.
	c	c	c	gr				
1.....	6,28	6,86	0,29	0,063	25,27	7,24	20,00	2,4
2.....	5,75	·	56	286	53,85	8,44	20,59	2,7
3.....	5,50	·	68	438	66,64	8,73	20,86	2,4
4.....	4,92	·	97	812	90,70	9,07	21,56	2,4
5.....	4,92	5,32	0,20	0,045	21,34	9,07	21,56	2,4
6.....	4,50	·	41	154	39,46	8,33	22,13	2,7
7.....	4,40	·	46	185	43,29	8,25	22,29	2,7
8.....	4,00	·	66	375	61,61	8,59	22,91	2,6
9.....	3,66	·	83	720	85,36	9,92	23,53	2,3
10.....	4,00	4,45	0,23	0,048	22,05	8,23	22,91	2,7
11.....	3,66	·	40	148	38,65	8,60	23,53	2,7
12.....	3,10	·	68	392	63,01	8,95	24,73	2,7
13.....	2,49	·	98	758	87,68	9,65	26,39	2,8
14.....	2,49	3,00	0,26	0,060	24,56	8,46	26,39	3,1
15.....	2,20	·	40	147	38,55	8,74	27,40	3,0
16.....	1,78	·	61	320	56,98	9,76	29,21	3,0
17.....	1,25	·	88	562	75,50	10,99	32,54	2,9

Ce tableau montre que le potentiel d'un conducteur cylindrique, correspondant à une étincelle déterminée, dépend non seulement de la longueur de l'étincelle, mais encore des diamètres des cylindres entre lesquels jaillit l'étincelle.

En comparant les résultats consignés dans ce tableau et ceux rapportés plus loin pour les excitateurs sphériques, on voit que, pour une même distance explosive, un cy-

lindre dont la base est $2r$ est à un potentiel moindre qu'une sphère de même diamètre.

M. Gaugain a fait des condensateurs cylindriques une étude intéressante. Dans ses observations, la machine, tournant rapidement, maintenait le cylindre intérieur à un potentiel à peine inférieur à celui qui produirait l'étincelle. La déviation d'un électromètre à feuilles d'or servait à la fois à mesurer ce potentiel et à en vérifier la constance; on calculait ensuite la densité correspondante, laquelle, pour un condensateur cylindrique, est donnée par la formule

$$\rho = \frac{1}{4\pi} \frac{V}{r L \frac{R}{r}},$$

dans laquelle V est le potentiel des corps électrisés, R et r les rayons des tubes extérieur et intérieur, et $L \frac{R}{r}$ désigne les logarithmes népériens. En me servant de cette formule, j'ai calculé les densités ρ pour chaque tube; elles sont portées dans le tableau précédent, dans la colonne ρ observé.

Les observations de M. Gaugain l'ont conduit à différentes conclusions.

1° *La densité électrique du cylindre intérieur est indépendante du diamètre du tube extérieur enveloppant.* Ce théorème, qui ressort d'une manière remarquable des nombres donnés par M. Gaugain, ne se vérifie pas très bien dans le tableau précédent. Les observations correspondant aux numéros d'ordre 4 et 5, 8 et 10, 9 et 11, 13 et 14, donnent des densités ρ rapprochées, mais non égales.

Parmi les causes qui peuvent expliquer cette divergence, je citerai les suivantes: je faisais les mesures de potentiel au moment de l'étincelle, et dans les expériences

de M. Gaugain les étincelles ne se produisaient qu'accidentellement. Or la loi qui lie la densité au potentiel a été établie pour un état d'équilibre stable ; et c'est par une extension qui peut laisser des doutes que je l'applique au moment même où cet équilibre stable se rompt.

De plus, M. Gaugain agissait sur des cylindres dont le vide intérieur, c'est-à-dire la distance explosive, était considérable (de $0^c,5$ à $5^c,0$), et l'influence du cylindre enveloppant doit certainement diminuer à mesure que la différence des deux rayons devient plus grande.

Enfin mes observations montrent que la densité électrique varie beaucoup moins que les autres éléments. Ainsi la distance explosive a varié de $0^c,20$ à $0^c,97$ (de 1 à 4,9), le potentiel de 21,3 à 90,7 (de 1 à 4,25), et cependant la densité n'a varié que de 7,24 à 11 (de 1 à 1,5) ([1]).

2° M. Gaugain a tiré de ses observations la formule empirique $\rho_1 = 2,58 + \frac{25,62}{\sqrt[3]{r}}$, ρ_1 indiquant ici la densité explosive.

J'ai calculé les densités ρ_1 d'après cette formule; elles sont placées, sur le tableau précédent, dans la colonne ρ_1 calculé. Les nombres trouvés sont très différents de ceux que me donne l'observation directe ; c'est qu'en effet les unités employées ne sont pas les mêmes. Mais le rapport des deux nombres $\frac{\rho_1}{\rho}$ est presque constant, bien qu'il augmente sensiblement à mesure que le tube r diminue. Quoi qu'il en soit, la formule empirique de M. Gaugain peut servir à calculer, approximativement du moins, la densité

([1]) Je dois rappeler ici que la densité explosive des plans arrive également assez vite à être constante. Cette constance de la densité explosive pour les potentiels élevés paraît donc être un fait général, applicable du moins aux corps symétriques et symétriquement enveloppés.

explosive d'un cylindre donné, et par suite le potentiel correspondant.

II. *Excitateurs sphériques.* — Les étincelles jaillissaient entre une sphère électrisée et une autre sphère neutre extérieure. Voici les faits que mes observations m'ont permis d'énoncer.

1° Pour une même longueur d'étincelle, le potentiel de la sphère électrisée est maximum lorsque les deux excitateurs ont la même courbure.

La branche de l'excitateur, réunie au sol, était formée de sphères de diamètres variables, et je mesurais le potentiel comme à l'ordinaire, au moment où l'étincelle jaillissait. Le tableau suivant donne seulement les poids obtenus; le potentiel est proportionnel à la racine carrée de ces poids.

Action sur un disque de 3^c^,42 (*anneau de garde* 3^c^,62), *à la distance* 1^c^.

Corps électrisés....		SPHÈRE DE 3^c^.					SPHÈRE DE 1^c^.				
Diamètre de la sphère neutre...........		∞	6^c^.	3^c^.	1^c^.	0^c^,35	∞	6^c^.	3^c^.	1^c^.	0^c^,35
	c	gr	gr	gr	gr	gr	gr	gr	gr	gr	gr
Distances explosives....	0,15	0,164	0,165	0,164	0,162	0,154	0,176	0,176	0,175	0,187	0,175
	0,20	278	278	278	278	245	275	285	291	297	270
	0,30	536	542	558	532	372	485	510	508	532	432
	0,40	841	858	903	822	505	708	745	795	857	700
	0,45	980	1,008	1,037	965	560	900	910	955	1,015	865

Ce tableau démontre bien le théorème annoncé.

2° Le potentiel s'éloigne d'autant plus du maximum que la différence entre les courbures des pôles de l'excitateur est plus grande et que le potentiel est plus élevé.

Le tableau précédent montrait déjà ce fait. Le tableau suivant, qui est une autre portion de la même série d'observation, le montre encore.

Corps électrisés	PLAN.					SPHÈRE DE 0c,35.				
Diamètre de la sphère neutre.	18c.	6c.	3c.	1c.	0c,35.	∞	6c.	3c.	1c.	0c,35.
Distances explosives.... c 0,15	gr 0,175	gr 0,175	gr 0,175	gr 0,176	gr 0,155	gr 0,165	gr 0,165	gr 0,165	gr 0,170	gr 0,176
0,20	278	275	272	275	218	208	225	255	262	270
0,30	508	506	508	495	330	315	352	376	435	502
0,40	825	812	810	680	398	382	395	465	525	630
0,45	1,030	1,020	985	785	445	405	435	485	585	685

Dans ce tableau, les courbures de l'excitateur étant rangées par ordre, on voit que les poids vont en augmentant régulièrement depuis la courbure la plus éloignée jusqu'au maximum arrivant pour l'égalité des courbures, aux deux colonnes extrêmes du tableau. Tant que les potentiels employés restent assez faibles, les différences de poids pourraient être négligeables; mais l'erreur étant toujours dans le même sens, on ne peut pas la considérer comme accidentelle.

3° Il ne paraît y avoir aucune différence entre les potentiels, lorsque l'étincelle jaillit de la plus grande courbure sur la plus petite ou inversement ([1]).

Les petites différences que les tableaux précédents peuvent montrer sont tantôt dans un sens, tantôt dans un autre, et elles peuvent être attribuées à des erreurs accidentelles.

4° Mesure des potentiels capables de fournir une étincelle déterminée entre deux sphères égales et de rayons divers.

J'ai fait cette comparaison de deux manières différentes.

([1]) Faraday a mesuré les distances explosives limites d'une machine dont l'excitateur était formé de sphères différentes. Il a remarqué que la distance limite était plus grande lorsque la petite sphère était *positive*. Mes expériences ne m'ont montré rien de semblable : il est possible que Faraday fut induit en erreur par ce phénomène de capillarité électrique que j'ai signalé plus haut, et qui a précisément pour effet de paraître diminuer l'étincelle négative des corps de petits diamètres.

D'abord j'ai cherché les longueurs en centimètres des étincelles équivalentes pour des excitateurs différents, en donnant un mouvement régulier à la machine de Holtz.

Diamètre de la courbure	∞	6c.	3c.	1c,7.	1c.	0c,6.	0c,35.	0c,1.	POINTES obtuses à 90°.	POINTES aiguës à 10°.
Étincelles ou aigrettes equivalentes	c 0,5	c 0,485	c 0,480	c 0,480	c 0,498	c 0,670	c 1,30	c 2,10	c 2,25	c 2,70
	1,0	0,993	1,070	1,430	1,500	3,200	4,50	6,30	5,80	7,20
	1,5	1,495	1,556	1,860	3,500	7,200	10,00	15,40	15,00	17,50
Longueur pour laquelle l'étincelle est remplacée par une aigrette	Aigrettes ne se formant pas dans l'excitateur			13,8	10,60	8,07	3,00	1,20	1,80	0,50

Ce tableau pourrait servir à trouver les potentiels relatifs. Mais, pour caractériser avec plus de précision encore les faits qu'il indique, j'ai mesuré directement les potentiels correspondant aux mêmes distances explosives de quelques-unes de ces sphères.

Je n'ai pas étudié d'une manière particulière les pointes, parce que, sous l'action des étincelles condensées dont je me servais, les pointes ne restent pas identiques à elles-mêmes. Elles s'émoussent rapidement, et même, lorsqu'on fait en sorte que la décharge se fasse par aigrette, la pointe projette une poussière métallique très visible lorsque le métal est mou comme l'aluminium ([1]). Je me suis donc arrêté à des sphères géométriques bien définies de 1^{mm} de diamètre.

([1]) Ne serait-ce pas la cause du fait signalé par MM. Warren de la Rue et Hugo W. Muller (1877), que les pointes d'aluminium donnent des étincelles plus longues que les pointes des autres métaux? Des particules métalliques arrachées ont une capacité plus grande que les molécules d'air; donc, pour maintenir un potentiel constant sur la pointe, il faut diminuer le pouvoir de déperdition de la pointe, c'est-à-dire augmenter la longueur de l'étincelle.

Action sur un plateau de $6^c,90$ (*anneau de garde* $7^c,05$), *à la distance* $0^c,8$.

$$V = 20,306\sqrt{P}.$$

DISTANCES explosives.	PLANS.	CALOTTES de 6^c.	SPHÈRES de 3^c.	SPHÈRES de 1^c.	SPHÈRES de $0^c,6$	SPHÈRES de $0^c,35$.	SPHÈRES de $0^c,1$.
	P	P	P	P	P	P	P
c 0,05	gr 0,194	0,195	0,205	0,205	0,209	0,210	0,225
10	0,525	0,530	0,545	0,565	0,585	0,625	0,630
15	0,990	1,000	1,018	1,100	1,095	1,160	0,930
20	1,570	1,588	1,635	1,740	1,745	1,785	1,165
25	2,240	2,330	2,383	2,500	2,535	2,480	1,295
30	3,030	3,165	3,250	3,380	3,390	3,195	1,415
35	3,970	4,175	4,180	4,380	4,310	3,765	1,560
40	4,975	5,210	5,305	5,505	5,210	4,235	1,645
45	6,125	6,420	6,460	6,450	6,170	4,645	1,720

Action sur un disque de $3^c,45$ (*anneau de garde* $3^c,55$) *à la distance* $2^c,0$.

$$V = 100,662\sqrt{P}.$$

DISTANCES explosives.	2 PLANS.	CALOTTES de 6^c	SPHÈRES de 3^c.	SPHÈRES de 1^c.	SPHÈRES de $0^c,6$.	SPHÈRES de $0^c,35$.	SPHÈRES de $0^c,1$.
	P	P	P	P	P	P	P
c 0,40	gr 0,198	0,200	0,200	0,205	0,198	0,167	0,070
45	243	250	243	267	231	185	080
50	292	300	298	295	280	220	088
60	402	420	420	420	352	285	098
70	542	562	538	515	408	315	107
80	"	292 112	710	595	453	342	113
90	"	402 112	380 105	378 033	392	345	121
00	"	302 328	167 400	415 033	518	350	130

De ces tableaux de poids on conclut les tableaux suivants des potentiels.

DISTANCES explosives.	PLANS.	CALOTTES de 6c	SPHÈRES de 3c.	SPHÈRES de 1c.	SPHÈRES de 0c.6.	SPHÈRES de 0.35.	SPHÈRES de 0c,1.
0c.05	8.94	8.96	9.18	9.18	9.26	9,30	**9,63**
10	14.70	14.78	14.99	15,25	15,53	16.04	**16,10**
15	20,20	20,31	20,47	21,28	21,24	**21,87**	19.58
20	25,42	25,59	25,95	26,78	26,82	**27,13**	21,91
25	30,38	30,99	31,33	32.10	**32,33**	31,96	23,11
30	35,35	36,12	36,59	37.32	**37,38**	36,29	24,12
35	40,45	41,45	41.47	**42,48**	42,16	39,39	25,34
40	45,28	46,34	46,77	**47,62**	46,34	41.77	26,03
45	50,48	51,46	**51,60**	**51,56**	50,44	43.76	26,62
0.40	44.80	45,00	45,00	**45,50**	44.80	41,07	26,58
45	49.63	50,33	49.63	**52,04**	48,42	43,29	28,49
50	54.35	**55,06**	**54,96**	**54,66**	53,25	47,21	30,00
60	63,82	**65,23**	**65,23**	**65,23**	59.69	53,75	31,51
70	74.09	**75,40**	73.79	72.28	64.22	56.47	32,92
80	84.83	**87,98**	84.76	77,61	67,75	58.79	33,82
90	94,72	**97,44**	94.62	80,13	70,56	59.09	34,93
1.00	105,49	**112,94**	104.69	83,05	72.38	59.49	36,24

Ces tableaux conduisent aux remarques suivantes :

1° Pour une longueur déterminée d'étincelles jaillissant entre deux sphères égales, l'une électrisée et l'autre au sol, le potentiel du conducteur varie avec le diamètre de la sphère ; et l'on peut trouver une sphère de diamètre tel que le potentiel soit maximum.

2° Le diamètre de ces sphères correspondant au maximum est d'autant plus petit que la distance explosive est plus petite ; il grandit avec la distance explosive, sans qu'on puisse dire cependant qu'il y ait proportionnalité entre ces deux éléments. Dans les tableaux précédents, les maxima ont été soulignés.

On voit que les maxima se rapprochent des plans,

qu'ils atteignent à la distance explosive de 2^c environ. (Voir les longueurs d'étincelles équivalentes.)

3° Les densités électriques ne peuvent donner aucune indication importante, puisque l'épaisseur électrique sur la sphère électrisée est tout à fait modifiée par le voisinage d'une sphère égale neutre.

On pourrait chercher une surface $V = f(R, \delta)$ reliant les différents éléments étudiés dans ce travail; mais la construction des observations donne des courbes régulières et de degrés élevés; ces courbes ne se rapprochent de l'hyperbole que lorsque R est très grand. Tout indique donc que cette surface est complexe; on ne pourrait même pas la prolonger jusqu'à l'infini, car nous ignorons complètement ce que sont les potentiels explosifs pour de grandes longueurs d'étincelles; on est même porté à croire que ces potentiels arrivent à être constants.

Une des particularités intéressantes à rechercher serait l'intersection de la surface précédente avec celle $\frac{dV}{d\delta} = 0$, intersection qui donnerait la courbe des différents maxima signalés dans les tableaux précédents. Mais rien n'indique que cette courbe soit plane. Les formules qu'on obtiendrait ainsi ne paraissent donner aucune simplification, ni dans les calculs, ni dans les représentations géométriques.

Remarque. — Les distances explosives auxquelles ont été rapportés les potentiels mesurés dans ce travail ont été évaluées dans l'air et aux conditions atmosphériques ambiantes, c'est-à-dire à des pressions voisines de 760^{mm} et à des températures variant de 15° à 20° C.

LE PHÉNOMÈNE DE MARÉE SOUTERRAINE DE DUX, EN BOHÈME (¹).

Par M. C. LAGRANGE.

En passant en revue, l'année dernière (²), les progrès de la Mécanique céleste, notre attention a été attirée par la phase nouvelle dans laquelle cette grande science est entrée, l'étude des variations de forme des globes. Quelle que soit la résistance opposée par un corps à la déformation quand il est sollicité par certaines forces, cette résistance n'est pas infinie, et les corps les plus tenaces subissent tous, dans ces circonstances, un changement dans leurs dimensions; de plus, ces variations des dimensions sont proportionnelles aux dimensions elles-mêmes; il en résulte que des corps d'un volume considérable peuvent, quelque faibles que soient leurs allongements ou leurs compressions pour l'unité de longueur, subir des déformations totales appréciables. Tout le monde sait que le mouvement des marées est produit, dans les eaux qui recouvrent la terre, par l'action combinée du Soleil et de la Lune, et que la mobilité du fluide rend l'effet résultant considérable. Mais ces mêmes actions ne s'exercent-elles pas sur la partie solide de notre globe? Sans doute. Or, les matières dont il se compose sont, dans leur généralité, bien moins tenaces que des corps très tenaces, tels que le fer, par exemple, qui s'allongent ou se raccourcissent déjà sous l'action d'une traction ou d'une compression, quelque faible qu'elle soit.

(¹) *Sul fenomeno di marea osservato nelle miniere carbonifere di Dux in Boemia* di G. Grablowitz (*Bollettino della Società adriatica di Scienze naturali in Trieste*, vol. VI, fasc. I, 1880).

(²) *Histoire des Sciences physiques en Belgique*, dans *Cinquante ans de liberté*, t. II. Weissenbruck, Bruxelles, 1880.

On peut donc être certain que la terre, et en général tous les globes, subissent, par l'action des globes environnants, des déformations ou mouvements de marée, qui s'appliquent à toute leur masse, qu'ils soient solides ou liquides.

La question intéressante consiste à évaluer la grandeur et l'importance de ces déformations et à étudier leur influence, soit sur les mouvements des globes, soit sur les phénomènes physiques qui concernent leurs surfaces.

Depuis quelques années, la solution de ces problèmes est poursuivie avec un grand succès en Angleterre par M. Darwin, dont les recherches ne peuvent manquer d'entrer un jour dans le champ classique de la Mécanique céleste. L'étude des déformations du sol *prises sur le fait* a donné lieu également à des travaux nombreux, qui, sans avoir l'intérêt analytique et théorique des précédents, rachètent ce désavantage par leur caractère expérimental.

Notre objet n'est pas d'entreprendre ici l'analyse de toutes ces recherches, mais seulement d'attirer l'attention de nos lecteurs sur un *fait* très remarquable en lui-même, qui pourrait bien être la démonstration directe de l'existence des marées solides de la Terre. Il s'agit du mouvement de flux et de reflux observé par M. l'ingénieur F.-W. Klönne dans les eaux souterraines qui, en 1879, ont envahi les mines de Dux, en Bohême. M. Giulio Grablowitz, qui depuis longtemps s'occupe avec ardeur de ces questions et qui a étudié à ce point de vue les anomalies présentées par les marées de l'Adriatique ([1]), s'est emparé des observations de M. Klönne, en a discuté la concordance avec les mouvements luni-solaires, et a cru pouvoir en tirer la conclu-

([1]) *Dell' Attrazione luni-solare in relatione coi fenomeni mareo-sismici.* On conçoit que, si la marée solide est réelle, la marée liquide observée n'est que la différence entre la marée théorique liquide et cette marée solide. Cette dernière introduit donc un élément nouveau et essentiel dans la théorie du mouvement de la mer.



sion que le phénomène de Dux n'est explicable que par l'attraction directe du Soleil et de la Lune sur la partie solide même de la Terre.

Le nord-ouest de la Bohême présente un puissant bassin à lignite qui, sur 150^{km} de longueur, occupe presque sans interruption la grande vallée comprise entre le pied méridional de l'Erzgebirge et la longue suite des cônes basaltiques et phonolithiques dont l'ensemble constitue le Mittelgebirge.

La couche de combustible est en général unique et son épaisseur est exceptionnellement considérable; elle varie de 10^{m} à 18^{m}, et, en certains points, atteint 38^{m}.

Au bassin de Saatz-Teplitz, l'un des trois principaux dans lesquels se partage le dépôt, appartient la localité de Dux, peu distante de Teplitz.

La succession des couches de ce bassin se divise en trois étages : 1° l'étage prébasaltique, caractérisé par des grès et des sables très aquifères; 2° l'étage basaltique constitué par des masses plus ou moins régulières de basalte, de trachyte et de phonolithe, ainsi que par des tufs résultant de l'action de l'eau sur ces roches; 3° l'étage supérieur, représenté par des argiles alternant avec des grès ou des sables, est l'étage à lignite proprement dit.

Le tout, qui appartient à l'époque tertiaire, est rapporté à l'étage éocène moyen.

On exploite ordinairement par dépilage. Les puits atteignent jusqu'à 180^{m} de profondeur; les galeries sont presque toujours dans le charbon.

L'exploitation de la couche de lignite présente des difficultés nombreuses résultant, les unes de sa grande épaisseur; d'autres de la facilité et de la fréquence des incendies; d'autres enfin de l'abondance des eaux. Les sables argileux qui forment au-dessus du lignite des masses lenticulaires sont, en effet, souvent très aquifères et menacent à chaque instant de faire irruption dans les travaux.

C'est à une irruption de ce genre que se rapporte l'inondation qui est survenue à Dux le 10 février 1879 et qui fait l'objet du présent Mémoire.

Les passages suivants sont extraits du nouveau Mémoire de l'auteur cité en tête de cet article.

« On connaît, dit M. Grablowitz, la terrible catastrophe arrivée à Dux le 10 février 1879, catastrophe dans laquelle cinq grandes mines de charbon furent presque totalement inondées. On réfléchissait aux moyens de conjurer le désastre, lorsque M. Klönne, ingénieur et directeur de l'exploitation, fut averti que le niveau de l'eau ne s'élevait pas graduellement et régulièrement, mais qu'il s'arrêtait et diminuait parfois pendant quelques heures, pour remonter ensuite avec une nouvelle force.

» L'intelligent directeur, s'étant rendu sur les lieux, ne tarda pas à reconnaître que ces oscillations suivaient un mouvement de flux et de reflux dépendant, comme celui de la mer, de l'attraction luni-solaire. Cette découverte le frappa si vivement qu'il entreprit incontinent une série d'observations horaires ; elles eurent lieu régulièrement à partir du 8 avril ; en même temps il communiqua le fait à l'Académie des Sciences de Vienne, et celle-ci mit à sa disposition un des maréographes de l'École de Commerce et de Navigation ; cet instrument se trouva installé le 19 juillet, et les observations se poursuivirent jusqu'au 11 septembre, jour où furent entamés les travaux d'assèchement de la mine inondée.

»..... La liste générale de ces observations a été publiée dans un Mémoire présenté à l'Académie des Sciences de Vienne, dans la séance du 22 janvier 1880 (¹)... Elles embrassent un espace de cinq mois ... Un simple coup d'œil jeté sur les courbes maréographiques, spécialement

(¹) Die periodischen Schwankungen des Wasserspiegels in den inundirten Kohlenschachten von Dux.

à l'époque des syzygies, met en évidence la marche bien définie du phénomène ; il y a alors en vingt-quatre heures deux maxima et deux minima bien marqués ; aux quadratures, l'amplitude de l'oscillation de douze heures est la plus réduite et celle de vingt-quatre heures est surtout en évidence. En général, les maxima atteignent tous à peu près la même valeur (abstraction faite, bien entendu, de l'élévation graduelle du niveau de l'eau), tandis que les minima sont au contraire très différents les uns des autres et suivent évidemment une loi spéciale. Voici cette loi : *Le minimum qui coïncide avec le passage le plus influent au méridien est beaucoup plus prononcé que celui qui se produit douze heures après et qui, aux quadratures, disparaît parfois entièrement.*

»..... Sous le nom de *passage le plus influent*, j'entends le passage au méridien supérieur si la déclinaison est boréale, inférieur si elle est australe, ou, en d'autres termes, le passage qui se fait sous le moindre angle d'inclinaison par rapport à la verticale du lieu. »

Telles sont les premières déductions tirées par l'auteur du tableau des observations. Après avoir fait subir à ces données brutes quelques corrections, notamment celles qui résultent de l'élévation graduelle et continue du niveau de la nappe d'eau souterraine (cette élévation supposée uniforme était de $0^m,06$ par jour), il détermine les coefficients de la fonction périodique connue, sinus et cosinus des multiples du temps, qui représente les observations de marée. Nous renverrons au travail de l'auteur ceux qui désirent des détails sur les considérations qui l'ont guidé dans le choix des périodes d'observations, afin de mettre successivement en évidence l'influence de l'action solaire et de l'action lunaire, et nous nous contenterons de citer quelques résultats. Ainsi, la hauteur moyenne de la marée aux différentes heures solaires est donnée par le tableau suivant :

Heures.	Après midi.	Avant midi.
0	− 170	+ 21
1	− 139	+ 33
2	− 90	+ 44
3	− 32	+ 58
4	+ 32	+ 63
5	+ 81	+ 59
6	+ 118	+ 32
7	+ 123	− 20
8	+ 110	− 67
9	+ 87	− 111
10	+ 58	− 149
11	+ 30	− 170

et ces mêmes hauteurs A′, calculées par la formule périodique

$$A^s = +41{,}5 \sin \frac{\pi}{12} t - 98{,}5 \cos \frac{\pi}{12} t + 14{,}6 \sin \frac{\pi}{6} t - 71{,}9 \cos \frac{\pi}{6} t,$$

où t est l'heure, sont :

Heures.	Après midi.	Avant midi.
0	− 170	+ 26
1	− 138	+ 30
2	− 88	+ 40
3	− 27	+ 55
4	+ 25	+ 61
5	+ 84	+ 56
6	+ 113	+ 31
7	+ 120	− 12
8	+ 109	− 61
9	+ 85	− 113
10	+ 58	− 154
11	+ 36	− 176

La marche périodique du phénomène en rapport avec le mouvement du Soleil est donc nettement indiquée.

De même, la courbe moyenne lunaire est donnée par les observations de la manière suivante :

Heures lunaires.	Passage supérieur.	Passage inférieur.
0	— 126	— 130
1	— 99	— 111
2	— 44	— 62
3	+ 25	+ 1
4	+ 90	+ 60
5	+ 132	+ 102
6	+ 144	+ 112
7	+ 120	+ 90
8	+ 66	+ 40
9	— 3	— 23
10	— 68	— 82
11	— 115	— 119

La formule

$$A_t = +15{,}9 \sin\frac{\pi}{12}t + 1{,}6 \cos\frac{\pi}{12}t$$

$$+ 13{,}4 \sin\frac{\pi}{6}t - 127{,}9 \cos\frac{\pi}{6}t$$

donnerait :

Heures lunaires.	Passage supérieur.	Passage inférieur.
0	— 129	— 125
1	— 96	— 112
2	— 38	— 66
3	+ 26	+ 3
4	+ 87	+ 61
5	+ 134	+ 101
6	+ 146	+ 115
7	+ 119	+ 92
8	+ 63	+ 41
9	— 4	— 26
10	— 67	— 82
11	— 112	— 122

On voit par ces chiffres qu'en admettant la marche suivie par l'auteur (*loc. cit.*, p. 5), une périodicité due à l'action de la Lune est également très bien mise en évidence.

Suit l'étude de l'influence de la déclinaison de la Lune sur l'amplitude de l'oscillation. Il trouve une légère différence en faveur des déclinaisons australes, et l'attribue à l'augmentation de la parallaxe moyenne aux époques correspondantes. Il remarque aussi que dans les eaux de Dux, comme dans les mers ouvertes, les marées des syzygies sont plus marquées que celles des quadratures.

Nous citerons encore, parmi les concordances dont l'auteur fait usage pour prouver l'origine luni-solaire de la marée de Dux, celle qu'il trouve entre ses résultats et ceux qu'a obtenus le professeur Stahlbergen dans l'étude des marées de Fiume. Nous nous contenterons de traduire les propres paroles de l'auteur : « Le professeur Stahlbergen, dans son ouvrage *Die Ebbe und Fluth in der Rhede von Fiume,* a mis en évidence l'influence de la position relative des astres, par rapport à l'écliptique, sur l'amplitude de la marée. Il y donne un Tableau contenant les constantes solaires pour chacune des 37 lunaisons qu'il a discutées et qui comprennent un intervalle de temps s'étendant du 29 novembre 1868 au 27 novembre 1871. Il résulte de ce Tableau que l'amplitude de la courbe solaire de 12^h est maximum aux équinoxes et minimum aux solstices ; de plus, l'heure du maximum oscille entre $8^h 9^m$ et $9^h 6^m$, l'avance maximum ayant lieu précisément au milieu de l'intervalle d'un solstice à un équinoxe, et le retard le plus grand aux époques opposées. Pour donner un exemple qui puisse être mis en regard de la période d'observation à Dux, je reproduis ici les résultats des groupes d'observation 30 à 34 des marées de Fiume, groupes qui embrassent à très peu près la période de l'année à laquelle se rapportent les observations de Dux.

FIUME					VALEURS analogues pour Dux	
Groupes	Amplitude (a)	Heure (h)	$\frac{a}{A}$	$h-H$	$\frac{a}{A}$	$h-H$
30	0,477	8ʰ 18ᵐ	1,22	−16ᵐ	1,26	−14ᵐ
31	0,351	8 10	0,90	−24	1,21	−22
32	0,239	8 17	0,61	−17	0,77	−17
33	0,292	8 56	0,75	+22	0,86	+19
34	0,388	9 6	0,99	+32	1,02	+45
Moy. gén.	0,390 = A	8ʰ 34ᵐ = H				

» L'heureuse concordance dans la marche des valeurs de $\frac{a}{A}$ et $h-H$ (rapport des amplitudes à l'amplitude moyenne et différence de l'heure de la marée à la moyenne des heures) dans les observations de Fiume et celles de Dux, faites à des époques et dans des conditions absolument différentes, suffit à prouver la communauté d'origine des causes qui les produisent. »

Ces différentes coïncidences donnent, en effet, une grande probabilité à l'existence d'une dépendance directe entre le mouvement de marée souterraine et l'attraction luni-solaire. Toute la question est de savoir si ce mouvement est dû à l'action du Soleil et de la Lune sur une vaste nappe d'eau souterraine, ou bien à une déformation du sol lui-même, qui, en augmentant et en diminuant périodiquement la capacité du réservoir, en ferait monter et descendre le niveau. C'est cette dernière thèse que s'attache à démontrer M. Grablowitz dans la seconde partie de son travail.

Il commence par rejeter l'hypothèse d'une propagation souterraine d'une marée océanique ; « dans les fleuves les plus grands, elle ne se propage ni à une telle distance, ni à une telle hauteur (200ᵐ) ; de plus, les oscillations des

eaux de Dux obéissent si promptement à l'attraction luni-solaire, étant maximum aux syzygies et minimum aux quadratures, et sans retard, qu'elles ne peuvent absolument pas être regardées comme la propagation d'une onde venant de loin. »

Si l'on examine « de plus près la forme des courbes, on verra qu'aux syzygies et aux quadratures, ainsi que dans les courbes moyennes dues respectivement à l'action solaire et lunaire, les deux minima sont très inégaux, tandis que les deux maxima arrivent presque sur une même ordonnée; ... j'arrive... à admettre que les ordonnées maxima représentent le niveau naturel des eaux, tandis que les minima constitueraient l'effet premier et spontané de l'attraction luni-solaire.

» Ce qui concourt à confirmer ceci, c'est le fait que les minima coïncident presque exactement avec le passage des astres au méridien, tandis que les maxima ont lieu quand les astres sont à l'horizon,...... En outre, le minimum le plus prononcé coïncide avec la culmination considérée par moi comme la plus influente. (Voir plus haut.)

» Ce fait répond de lui-même à l'objection possible, suivant laquelle le premier effet de l'attraction serait le maximum, les ondes soulevées dans des bassins souterrains profonds employant en tout environ six heures pour arriver jusqu'au maréographe; je répète, pour répondre à cette objection, que, si le maximum était la manifestation directe de l'attraction luni-solaire, il aurait une valeur différente suivant la hauteur des astres dans les deux (demi) méridiens, tandis que les minima arriveraient sur des ordonnées presque égales ou suivraient, en tout cas, une loi dépendante des maxima auxquels ils succèdent. Au lieu de cela, c'est le contraire qui se vérifie; d'où l'on peut conclure que l'effet direct de l'attraction luni-solaire dans les eaux de Dux est l'abaissement de leur niveau. »

Nous ne suivrons pas l'auteur dans les discussions par

lesquelles il cherche à comparer les résultats de l'expérience avec les effets qu'exercerait l'attraction sur les eaux d'un vaste bassin intérieur, auquel il suppose successivement différentes orientations. Il rejette cette hypothèse, et conclut en considérant comme seule admissible celle de la variation de forme du réservoir lui-même.

« Mon hypothèse sur l'élasticité du globe terrestre, dit-il, me semble de nature à couper court à ces doutes sur la nature d'un phénomène qui, sans elle, paraît inexplicable.

» En partant de ce principe, on peut facilement soutenir que l'attraction luni-solaire doit tendre à allonger la terre dans la direction des axes qui joignent son centre à ceux des astres attirants ; ce qui est non seulement possible, mais effectif, dans une sphère de médiocre dureté, comme la Terre, et liquide ou molle dans son intérieur. Et l'effet doit être prompt, immédiat, et non retardé, comme il advient pour la partie liquide qui coule à la superficie, et qui doit vaincre sa propre inertie pour courir vers le point d'attraction maximum.

» Si la Terre était une masse parfaitement homogène, il serait naturel qu'elle s'assujettît uniformément à ce faible changement de forme ; mais la Terre est sillonnée de montagnes et de fleuves, et ses côtes offrent les plus bizarres irrégularités. Et non seulement sa superficie, mais aussi son intérieur constituent un mélange de substances hétérogènes, ainsi que nous l'enseigne la Géologie. Il n'est donc pas étonnant que, l'élasticité de la sphère une fois admise, le changement continu et périodique de forme donne lieu, dans les diverses parties de cette sphère, à des oscillations d'intensités variées, de façon à produire des effets mécaniques très différents, selon la constitution et le degré d'élasticité locale, mais soumis cependant à des lois invariables, réglées par le mouvement des astres.

» Dans le cas particulier que nous traitons, il est possible que, par l'effet du changement périodique de forme

de notre globe, les fentes existant entre des couches de diverses natures, et les interstices entre les différentes parties d'une même couche, subissent des élargissements ou des rétrécissements très faibles, et, dans un tel cas, s'ils contiennent un liquide, ce liquide sera aspiré ou expulsé. On ne peut pourtant point décider *a priori* si l'eau contenue dans un bassin donné, d'une constitution géologique connue, sera sujette à s'abaisser ou à jaillir sous l'attraction des astres au méridien, parce que ceci dépend d'un concours d'effets mécaniques impossibles à connaître d'avance dans l'état actuel de la Science ; cependant, la discussion bien pondérée des effets observés peut nous démontrer si le concours de ces effets mécaniques se résout de l'une ou l'autre manière.

» Les effets observés dans les mines de Dux nous donnent la preuve que le bassin inondé est sujet à éprouver une augmentation de capacité au passage des astres au méridien, parce que l'effet direct de ce passage est un abaissement de niveau ; il est d'ailleurs évident que la force même qui, dans les mines de Dux, est la cause de la diminution des eaux, pourrait produire aussi dans un bassin très voisin l'effet opposé. »

Un des points intéressants du Mémoire de M. Grablowitz, par lequel nous terminerons cette exposition, est la vérification, par les observations de Dux, de la formule dont il s'est servi pour représenter, dans son étude sur les marées de l'Adriatique, l'oscillation produite par le passage d'un astre au méridien.

Il admet que cette oscillation est proportionnelle au sinus de la hauteur sur ou sous l'horizon. Cette hypothèse, qui n'est qu'approchée, lui permet d'exprimer simplement en fonction d'une constante, de la latitude du lieu et de la déclinaison de l'astre, la hauteur moyenne de la marée correspondante et la demi-différence des effets produits. On comprend donc que, si l'effet de marée est

connu par l'observation, ainsi que la déclinaison de l'astre, on possède deux équations qui peuvent servir à déterminer et la constante et la latitude du lieu d'observation. Il faudra donc, si la formule est exacte et si l'effet d'oscillation du sol qu'elle représente est réel, que la latitude calculée concorde avec la latitude observée. M. Grablowitz a tenté cette épreuve. Employant les marées des syzygies afin de pouvoir considérer approximativement l'effet produit comme dû à l'action d'un seul astre d'une déclinaison moyenne, puis la courbe moyenne lunaire, il trouve pour la latitude les valeurs calculées 50°3′, 50°39′, 49°38′, 51°27′, dont la valeur moyenne est 50°42′.

En ne tenant compte que des résultats déduits de la courbe lunaire, résultats qui, d'après l'auteur, doivent être plus exacts en raison du plus grand nombre des observations, on a pour la latitude 50°35′.

Or ces nombres, qui ne diffèrent guère entre eux, concordent, à quelques minutes près, avec la valeur d'observation directe 50°37′, latitude de Dux.

« Le phénomène de Dux, dit M. Grablowitz en terminant, est destiné à marquer une époque dans la Science, et l'ingénieur Klönne, en le signalant et en en étudiant les particularités, a rendu un service éminent à l'étude de la physique terrestre. On connaissait déjà l'existence des fontaines périodiques : quelques-unes d'entre elles sont soumises à un véritable mouvement de flux et de reflux; mais personne n'avait pensé à faire des observations régulières, parce que la proximité de la mer semblait suffisante pour en expliquer la cause, supposition impossible dans le cas de Dux.

» Il y a aussi près de notre ville la source thermale de Monfalcone, notoirement sujette à la marée; on a mesuré, je crois, deux fois seulement la différence entre un maximum et le minimum suivant; on a analysé la composition chimique de l'eau à marée basse et à marée haute, mais

rien n'est encore fait au point de vue physico-astronomique, bien que l'application d'un maréographe fût la chose la plus facile. Un seul mois d'observations mettrait en pleine évidence les caractères du phénomène, de façon à pouvoir décider s'il est dû uniquement à de simples conditions d'équilibre entre la mer et la source.

» Puisque une grave catastrophe, qui, au point de vue humanitaire et industriel, ne sera jamais assez regrettable, est venue jeter un rayon de lumière dans le champ obscur de la mécanique endogène, il faut que la plus grande publicité soit donnée au fait observé, afin que quiconque serait à portée de voir un phénomène semblable soit mis en état d'en apprécier l'importance scientifique et de faire les recherches nécessaires.

» Par ce moyen, la science augmentera les matériaux propres à pénétrer les nombreux mystères de la météorologie endogène, et le jour viendra peut-être où l'on pourra, sinon conjurer, du moins prévoir, pour préserver la vie humaine, les désastreux effets que les forces intérieures préparent et produisent sans cesse. »

(*Ciel et Terre.*)

Paris, le 16 décembre 1881.

A M. J.-B. DUMAS,

SECRÉTAIRE PERPÉTUEL DE L'ACADÉMIE DES SCIENCES.

CONTRIBUTION DE L'ASTRONOMIE A LA SOLUTION D'UN PROBLÈME DE PHYSIQUE MOLÉCULAIRE.

Monsieur et cher Maître,

L'accueil bienveillant que vous avez bien voulu me faire m'engage à fixer par écrit les points principaux de notre

entretien de dimanche passé. Je vous remercie infiniment du concours que vous m'avez offert pour m'aider à réaliser la partie expérimentale du but scientifique que je poursuis et que je vais exposer dans les lignes suivantes.

L'étude synthétique des phénomènes thermochimiques, des lois de la thermodynamique et des expériences se rapportant à ces chapitres des sciences physiques nous ont amenés à considérer la *température* d'un corps comme étant l'*amplitude moyenne* des oscillations vibratoires des molécules constituant ce corps.

Cette définition, prise comme point de départ, permet d'expliquer et de déduire toutes les lois essentielles de la Théorie mécanique de la chaleur. On en dégage aisément la loi de Dulong et Petit, la loi de l'isomorphisme dans les systèmes de cristallisation, les rapports qui unissent les coefficients de dilatation de tous les corps avec leur poids atomique, leur température de fusion et leur densité, etc.

Les tensions maxima se calculent d'avance avec toute exactitude, enfin les deux grands principes mécaniques de la chaleur en sont une conséquence immédiate et forcée.

J'ai donc tout lieu de croire que cette définition sera adoptée puisqu'elle satisfait aussi bien à la condition d'intégrabilité de l'équation différentielle du mouvement (fonction S de Zeuner) qu'à la définition tirée du thermomètre à air ou à mercure (définition de Regnault).

Dans ce cas, qu'est-ce que la *chaleur spécifique* d'un corps?

La chaleur spécifique devient la manifestation unique de l'*attraction* des molécules les unes pour les autres.

En effet, si l'on multiplie l'*espace parcouru* (température) par la *force moléculaire* (chaleur spécifique) on obtient la chaleur totale ou quantité de travail absolu que contient le corps.

Ici se place, par conséquent, une question importante et qui n'est nullement secondaire, ainsi qu'on l'a dit souvent :

L'attraction de la matière par la matière est-elle une propriété fondamentale, essentielle, ou n'est-elle que le résultat de l'action dynamique du milieu dans lequel elle se trouve?

En d'autres termes, peut-on dire que, sans qu'il soit possible de l'expliquer, la matière attire la matière sans l'intermédiaire actif du milieu, ou bien : l'attraction comme force n'existe pas, elle n'est que la manifestation des chocs de l'éther qui tendent à rapprocher les corps suivant la loi newtonienne.

Dans le premier cas, on admet le *potentiel attractif* de la matière comme un capital primitif placé dans chaque élément matériel, capital qui ne s'épuise que par le rapprochement absolu de toute la matière existante dans l'univers. Dans le second cas, ce potentiel est nul et l'on admet qu'une certaine quantité de force vive a été communiquée à l'origine des temps à la masse de l'univers, quantité de force vive qui fatalement se transforme sous mille combinaisons différentes dans tous les phénomènes physico-chimiques et astronomiques de la nature.

Dans le premier cas, $\frac{1}{2} mv^2 +$ *le potentiel est constant.*

Dans le second cas, $\frac{1}{2} mv^2$ *seul est constant.*

La solution de cette importante question est nécessaire pour établir d'une façon un peu nette les théories physiques et pour trouver les rapports intimes qui existent entre les divers éléments des corps.

Dans l'hypothèse où l'*attraction* est une propriété essentielle de la matière, nous l'assimilerons à l'*inertie :* ainsi, un corps quelconque posséderait comme caractères primordiaux une certaine quantité d'inertie, sans laquelle nous n'arriverions jamais à être mis en contact avec lui ni à le connaître, et une certaine quantité d'*attraction* qui serait la manifestation de son influence propre sur le reste de l'univers.

Telles seraient les conditions d'existence de la matière.

Dans l'hypothèse où $\frac{1}{2}mv^2$ seul est constant, l'*inertie* et *le mouvement* sont les propriétés fondamentales de la matière; les *chocs* sont les moyens de transformation des différents modes de mouvement.

Prenons donc un corps quelconque et chauffons-le.

Si nous sommes partisans de la première hypothèse, celle du *potentiel*, nous devons nous attendre à trouver des rapports simples entre l'*inertie du corps considéré*, entre l'*attraction des molécules* les unes pour les autres, et entre l'*augmentation de volume du corps*, le tout associé à la quantité de travail mécanique fourni au corps sous forme de chaleur.

Les *chaleurs spécifiques*, les *chaleurs latentes* seront donc des fonctions du *poids atomique* ou *inertie* du corps et la *dissociation* qui se traduit par la *fusion* et la *volatilisation* se déduira de l'étude du corps sous ces deux points de vue : *masses* mises en mouvement et *potentiel* de ces masses.

Si nous sommes partisans de la seconde hypothèse, en admettant que $\frac{1}{2}mv^2$ est constant, nous sommes obligés absolument de considérer le *volume* des corps, c'est-à-dire la surface extérieure de la plus petite quantité de matière.

En effet, les *chocs* seuls expliquent les phénomènes, mais qui dit *choc* dit *surface* où se passe le choc. Plus cette surface sera grande, plus le nombre des chocs de l'éther sera considérable, plus la réaction de la matière sera forte.

Nous devons donc nous attendre, dans cette seconde hypothèse, à trouver des rapports simples entre le volume des atomes et des molécules, c'est-à-dire entre les coefficients qui représentent la densité des corps, le nombre d'atomes et le poids atomique et les chaleurs spécifiques, les chaleurs latentes et les tensions maxima.

En d'autres termes, dans la première hypothèse, la phy-

sique moléculaire s'appuiera essentiellement sur le *poids atomique,* qui, en vertu de la chute des corps, représente simultanément l'idée de l'*inertie* et celle de l'*attraction,* propriétés essentielles; dans la seconde hypothèse, les phénomènes physico-chimiques se déduisent surtout du *volume* des atomes et du *milieu* dans lequel se passent les phénomènes étudiés.

Le *milieu* devenant *actif,* une variation du milieu entraînera dans les phénomènes d'attraction des variations concomitantes tout à fait indépendantes de la matière elle-même.

Les *chaleurs spécifiques* et les *chaleurs latentes* peuvent donc être des éléments variables dans une même substance et à *une même température,* suivant l'*énergie mécanique du milieu* où se passent les phénomènes.

Ainsi toute la physique moléculaire est intimement liée à la solution de cette question théorique.

Nous avons cherché une méthode expérimentale capable de porter quelque jour sur ce problème, sans entrer dans des détails trop minutieux, nous allons exposer le plan de ce travail.

On peut admettre, je crois, que le système solaire est à peu près indépendant, mécaniquement parlant du reste, de l'univers, c'est-à-dire qu'aucun mouvement, relativement au centre de gravité de ce système, n'est produit dans nos planètes par la perturbation des autres systèmes qui nous entourent.

Nous pouvons donc appeler M la masse du système solaire total. Cette masse se décompose en m, m', m'',... masses respectives du Soleil, Vénus, Terre, Jupiter, etc., et μ masses de l'éther dont la densité est fonction de la vitesse de propagation de la lumière et de la chaleur, ainsi que des longueurs d'onde.

En multipliant toutes ces masses par la vitesse absolue de chaque particule relativement au centre de gravité du

système solaire on obtient le facteur

$$\frac{1}{2}Mv^2 = \text{force vive totale du système solaire.}$$

Cette force vive constante (si l'on admet la seconde hypothèse où $\frac{1}{2}mv^2$ est constant) ne se répartit pas dans tout le système solaire d'une manière régulière et fixe. Tantôt une planète, comme Jupiter, se trouve à l'extrémité du grand axe de son ellipse et marche plus lentement, tantôt, au contraire, sa vitesse s'accélère et passe par le maximum à une autre position de sa trajectoire.

A la même minute, toutes les planètes tournent autour du Soleil, les unes avec leur vitesse maximum, d'autres avec des vitesses minima, d'autres enfin avec des vitesses intermédiaires. Nous pouvons faire la *somme* de toutes ces forces vives de l'ensemble du système solaire et différentier l'équation totale par rapport au temps. Les *variations* ainsi obtenues *pour chaque heure* élimineront naturellement toutes les *quantités de force vive constante* représentées par la rotation des astres sur eux-mêmes; elles ne montreront que l'accroissement ou la détermination de l'ensemble des forces vives variables du système.

On pourra aisément tracer une courbe de ces variations calculée par les éphémérides des principales planètes. Jupiter jouera dans ce calcul le rôle prépondérant.

En considérant toujours la seconde hypothèse, où l'attraction n'est que le résultat des chocs, il est bien évident que l'attraction manifestée par chaque planète pour les corps qui sont à sa surface sera l'écho de la force vive disponible sur cette planète. *Cette force vive sera variable suivant le jour et l'heure de l'observation.*

En effet, la force vive du système solaire *étant fixe et constante* si les planètes, un certain jour, absorbent dans leur propre masse une quantité maximum de force vive, la

cause de la pesanteur sur la Terre sera diminuée de tout l'excès qui s'est accumulé dans ces corps en mouvement, et *l'accélération g* passera par un *minimum*. Au contraire, lorsque, quelques années plus tard, l'ensemble des planètes donnera un total de force vive minimum pour leurs masses en mouvement, la valeur de g, pour les mêmes raisons, devra passer par un *maximum*.

On comprend aisément que la valeur de l'attraction terrestre ne peut pas rester constante si la force vive disponible varie en fonction du temps et de la position respective des autres planètes. Or, on peut calculer la masse totale M du système, les masses partielles et leurs vitesses variables; on trouve pour ces variations des *valeurs considérables;* donc, si l'on enregistre soigneusement les valeurs de g obtenues directement pendant des observations qui doivent durer au minimum plusieurs années, et si l'on trace une courbe des valeurs de g ainsi obtenues, on doit constater la coïncidence suivante :

La courbe des variations de la force vive totale des planètes doit être inverse de la courbe des valeurs de g rapportées au même temps.

Les écarts dans les maxima et les minima des deux courbes, pris sur une même ordonnée, donneront la mesure de la vitesse de propagation de la force vive dans l'éther du système solaire.

Ces conclusions sont rigoureuses dans le cas où l'hypothèse $\frac{1}{2}mv^2 =$ constante est d'accord avec la nature.

Dans le cas, au contraire, où l'*attraction* est une propriété essentielle de la matière, et où l'on a

$$\frac{1}{2}mv^2 + \text{le potentiel} = \text{constante},$$

on devra trouver pour g une constante, puisque g est la manifestation unique d'un potentiel constant, étant donné

que la masse de la Terre est constante durant le cours des observations de g.

Il faudra donc tenir compte des perturbations de la Lune pour la mesure de g, ainsi que de celles du Soleil, puis vérifier si, ces corrections faites, g est constant.

Je crois que cette méthode expérimentale est l'unique moyen que l'on possède pour diagnostiquer avec certitude sur les propriétés essentielles de la matière et décider entre ces deux grandes théories, qui sont toutes les deux défendues par des hommes d'un mérite incontestable.

Quant à la mesure de g, il y a plusieurs procédés opératoires, et il serait indispensable, avant de commencer des observations, de discuter analytiquement les avantages de chacun d'eux et les modes d'inscription des valeurs obtenues.

Les moyens optiques d'enregistrement, les actions mécaniques associées au mouvement des pendules et le genre de pendules seront autant de sujets importants de discussion dans le cas où l'on serait d'avis de donner suite à ces recherches, que je considère comme bien utiles pour asseoir définitivement les théories physiques.

Voilà, cher Maître, une bien longue lettre; mais je tenais à vous exposer le but que je poursuis dans ses traits généraux, bien heureux si des expériences suivies peuvent être entreprises sous vos bienveillants auspices.

Veuillez, je vous prie, cher Maître, agréer l'expression de ma reconnaissance et de mon entier dévouement.

RAOUL PICTET.



EXPÉRIENCES HYDRODYNAMIQUES; IMITATION, PAR LES COURANTS LIQUIDES, DES PHÉNOMÈNES D'ÉLECTROMAGNÉTISME ET D'INDUCTION;

PAR M. C. DECHARME.

Les expériences remarquables de M. Bjerknes sur l'*hydro-électricité* et l'*hydro-magnétisme* (¹), expériences que j'ai suivies avec le plus vif intérêt à l'Exposition d'électricité, m'ont remis en mémoire plusieurs faits que j'avais observés depuis longtemps et qui m'ont paru se rattacher aux phénomènes hydrodynamiques, si bien étudiés et décrits par le savant professeur de Christiania. Mais, avant de présenter à l'Académie ces rapprochements, j'ai voulu faire de nouvelles expériences, et, bien qu'elles ne soient pas complètes, je puis néanmoins en indiquer, dès à présent, les principaux résultats et montrer la marche que je me propose de suivre, à ce sujet, dans mes recherches ultérieures. Je me borne d'ailleurs au côté purement expérimental de la question.

Je dois dire d'abord que ce qui différencie essentiellement mes expériences de celles de M. Bjerknes, c'est qu'au lieu de *corps pulsants* ou *vibrants* (dans l'eau) dont il fait usage, je n'emploie que des *courants liquides, continus* ou *interrompus*, fonctionnant dans l'air ou dans l'eau.

La première expérience que j'ai faite dans cette voie avait pour but d'étendre aux liquides un phénomène constaté, sur les gaz et les vapeurs, par M. Clément Desormes, et qui consiste dans l'attraction d'un disque métallique présenté à très petite distance et normalement à un jet de

(¹) *Comptes rendus*, séance du 8 août 1881, p. 303, et Communications antérieures.

gaz, sortant par un tube muni d'un pareil disque affleurant l'ouverture. L'expérience correspondante avec les liquides se réalise facilement au moyen d'un jet, obtenu à l'aide d'un tuyau d'arrosage, alimenté par les eaux de la ville. On dispose verticalement le tube, muni à son extrémité d'un disque en métal ou en liège, affleurant l'ouverture tournée vers le haut. On approche un second disque (plaque de fer-blanc de 1^{dmq}) très près du premier, en ayant soin seulement de l'empêcher de glisser. Sous l'influence du jet, ce disque est *attiré* et *maintenu* à une très petite distance (2^{mm} ou 3^{mm} environ) du disque fixe, sans être amené en contact; mais, quand on veut l'éloigner de sa position d'équilibre, on sent une résistance très prononcée. Le même effet se produit également au sein de l'eau.

Dans l'expérience de M. Clément Desormes, on explique le phénomène en disant que le gaz, en sortant du tuyau, augmente de volume et que, par suite, sa pression diminue et devient inférieure à celle de l'atmosphère qui s'exerce sur la surface libre du disque mobile.

Dans le cas de l'eau, on ne peut pas dire que le liquide augmente de volume; mais lorsqu'il passe d'un canal étroit dans un espace plus large, il y a diminution de pression, succion sur les parois. La nappe liquide, au sortir du tube, s'épanouit sans discontinuité entre les deux disques. La pression y devient inférieure à celle de l'atmosphère; et c'est en vertu de cette différence que le disque mobile, contre lequel frappe le jet, est attiré, où plutôt est pressé par l'air ambiant. Cela équivaut à un vide incomplet qui se ferait dans l'intervalle. L'eau s'écoule presque sans vitesse autour des disques ([1]).

([1]) On sait que divers objets, de forme conique, sphérique, etc., peuvent se maintenir sur un jet d'eau, à une certaine hauteur, la force de projection faisant alors équilibre à la pesanteur. Mais il est assez cu-

Cette expérience est analogue à l'une de celles de M. Bjerknes, laquelle consiste à présenter, dans l'eau, à un corps pulsant ou vibrant, une plaque mobile; celle-ci est généralement repoussée; mais, à une certaine distance, très petite, elle est attirée (*Comptes rendus hebdomadaires des séances de l'Académie des Sciences*, 1880, t. LXXXIX, p. 144).

Lorsqu'on emploie une lame de verre pour disque et qu'on l'approche horizontalement du jet, on voit, au travers, la nappe liquide s'épanouir et les filets rayonnants disparaître, à mesure que la distance à l'orifice devient plus petite, pour ne présenter qu'une nappe continue, quand la plaque est arrivée à la distance attractive.

Hydro-électro-aimants à courants continus.— L'expérience de M. Clément Desormes sur les gaz exige l'emploi de deux disques. J'ai remarqué que, pour les liquides, le disque fixé au tube peut être supprimé, pourvu que l'on se serve d'un ajutage à bords épais (de 3^{mm} ou 4^{mm}) et surtout conique convergent. Toutefois, l'attraction du disque en est sensiblement diminuée. Pour rendre l'expérience plus commode, on intervertit les dispositions expérimentales : c'est-à-dire qu'on rend le tube mobile et la plaque fixe; on soutient, à la main, le tube verticalement; l'ouverture en bas est très près du sol carrelé ou bitumé, ou mieux près du fond plat d'un vase résistant. Dans ces conditions, quand l'ouverture de l'ajutage est à 4^{mm} ou 5^{mm} de l'obstacle fixe, on sent le tube *attiré* d'autant plus fortement que la distance devient plus petite. Cette expérience est l'image d'un électro-aimant qui reste actif pendant toute la durée du courant.

Si l'on emploie un ajutage à bords minces, cylindrique

---

rieux de voir un disque mince et plat rester sur le jet le plus fort, très près de l'orifice; et même ce n'est qu'à la condition d'être placé à quelques millimètres de l'ouverture que le disque est attiré; plus loin, il y a vive répulsion.

ou conique, on aura une *répulsion* au lieu d'une attraction.

D'après ces effets, on peut produire un hydro-électro-aimant à deux pôles de sens contraires, en faisant arriver deux courants distincts (ou un même courant branché) dans deux tubes situés sur le prolongement l'un de l'autre et dont les extrémités sont munies, l'une d'un ajutage à bords épais et l'autre d'un ajutage à bords minces; il y aura *attraction* d'un côté et *répulsion* de l'autre. Ces effets croissent rapidement à mesure que la distance diminue.

En employant deux ajutages de même espèce, on a un hydro-électro-aimant à deux pôles de même nom.

Puisque, avec les ajutages à bords épais (de 4^{mm} à 5^{mm} pour un canal de 14^{mm} de diamètre), il y a attraction du tube vers le plan fixe, et que, avec les ajutages à bords minces (de 1^{mm} à 2^{mm}), il y a au contraire répulsion, il en résulte nécessairement que, pour une certaine épaisseur, il ne doit y avoir ni attraction ni répulsion : c'est en effet ce que l'expérience constate. Toutefois, l'épaisseur varie suivant la forme de l'ajutage; elle va en croissant de l'ajutage conique divergent à l'ajutage cylindrique et à l'ajutage conique convergent.

Ce passage de la répulsion à l'attraction, par le seul fait de l'accroissement d'épaisseur des bords dans les divers ajutages, n'a pas d'analogue parmi les phénomènes connus d'électro-magnétisme. On sait seulement que l'attraction magnétique augmente par l'accroissement et l'épanouissement des masses polaires, mais sans changement de sens dans les effets dynamiques.

On peut remarquer aussi que le courant d'eau entre deux disques n'est pas sans analogie avec les *électro-aimants circulaires*; et que, quand l'ouverture vient raser les bords de l'obstacle, on a une imitation des électro-aimants que M. Nicklès a nommés *para-circulaires*.

Vibrations hydrodynamiques; hydro-électro-aimants à courants discontinus.—Les dispositions étant les mêmes que dans le cas d'un hydro-électro-aimant à courant continu, l'ajutage étant à bords épais, l'ouverture du tube étant très près d'un obstacle fixe, si l'on soulève un peu le tube et qu'on l'abandonne à lui-même, il sera attiré, frappera l'obstacle, sera ensuite soulevé, puis attiré de nouveau alternativement, et accomplira ainsi spontanément (c'est-à-dire sans qu'il soit nécessaire alors de le soutenir), des oscillations ou *vibrations verticales* pouvant devenir assez rapides pour produire un son, dont la hauteur et l'intensité dépendront des conditions expérimentales : diamètre du canal, force impulsive du liquide, poids du tube mobile, forme de l'ajutage, etc. Nous verrons plus loin l'explication du phénomène, lorsqu'il sera question des diverses forces mises en jeu dans cette circonstance.

Cette expérience n'a pas d'analogue parmi celles de M. Bjerknes; mais elle peut être assimilée à un électro-aimant placé sous l'influence d'un courant électrique, interrompu automatiquement par le mouvement attractif que détermine le courant lui-même, comme dans les trembleurs des sonneries électriques. Lorsqu'en effet on tient à la main ce tube vibrant, on croirait avoir affaire à un véritable électro-aimant, tant sont rapides et forts les effets successifs d'attraction et de répulsion, tout à fait semblables à ceux de l'aimantation et de la désaimantation, pour l'instantanéité et l'accroissement d'action, à mesure que la distance diminue. Le bruit ou le son qu'il produit, en frappant le fond d'un vase en zinc rempli d'eau, est tel qu'on croirait entendre fonctionner un appareil moteur électro-dynamique de M. Marcel Deprez.

Le mouvement vibratoire a lieu également et même d'une façon plus énergique, mais par répulsion, avec les ajutages à bords minces.

Pour avoir un *hydro-électro-aimant* à *deux pôles con-*

traires, il suffit de disposer solidairement deux courants distincts dans le prolongement l'un de l'autre (ou un seul courant branché) et de munir chaque extrémité d'un ajutage différent : à bords épais pour l'un, à bords minces pour l'autre; il y aura attraction d'un bout et répulsion de l'autre.

Si l'on veut simplement un appareil à *double effet*, on mettra aux extrémités des ajutages de même nature. Pour avoir le maximum d'effet, on prendra deux ajutages légèrement convergents, à bords minces. Le double tube, dans son mouvement vibratoire, soit vertical, soit horizontal, rencontrera alternativement les deux obstacles fixes; de sorte que les effets seront successifs et concordants, pour produire des vibrations régulières, en réglant convenablement la course du système.

On pourrait encore, pour compléter l'imitation, donner au tube la forme d'aimant en fer à cheval dont les deux extrémités seraient munies d'ajutages égaux. Mais, en divisant ainsi un même courant en deux parties égales, l'effet total serait inférieur à celui d'un courant unique. La division n'est pas moins défavorable avec l'eau qu'avec l'électricité.

La même observation s'appliquerait aux *hydro-électro-aimants à noyaux multiples*.

L'analogie entre les phénomènes hydrodynamiques et électro-magnétiques persiste jusque dans les détails; citons-en quelques exemples.

Quand on exerce une pression sur le tube vibrant ou quand on le soulève pour augmenter ou diminuer la rapidité des vibrations, ou la hauteur des sons rendus, on fait une opération analogue à celle qui consiste à diminuer ou à augmenter la distance du trembleur d'un électro-aimant.

Comme l'appareil interrupteur électrique, l'interrupteur hydrodynamique ne se met pas de lui-même en mou-

vement; mais dès qu'on approche, à distance convenable, le tube de l'obstacle et qu'on l'abandonne à lui-même, il y a attraction, puis répulsion ou inversement, et vibrations de l'hydro-électro-aimant. L'appareil, une fois amorcé, fonctionne seul indéfiniment.

On sait combien est grande la vitesse d'aimantation et de désaimantation; le mouvement vibratoire très rapide d'un courant liquide montre aussi la grande analogie des deux phénomènes.

Cette expérience, avec l'appareil simple ou avec l'appareil double, n'est pas seulement une imitation abstraite du phénomène naturel électro-magnétique : mais c'est une réalisation effective, semblable aux mouvements produits par les électro-aimants, sous l'influence d'un courant interrompu régulièrement; elle me paraît même susceptible de recevoir des applications dynamiques. Il est facile, en effet, d'imaginer des dispositions mécaniques propres à faire de ce tube vibrant hydrodynamiquement un petit moteur à grande vitesse, ou un interrupteur, ou un commutateur, ou un compteur, etc.

Avant d'aller plus loin, résumons les faits acquis :

1° Il y a *attraction* du tube, vers l'obstacle fixe, à la distance de quelques millimètres, avec tous les ajutages *à bords épais* (ou à bords minces munis d'un disque plan affleurant l'ouverture);

2° Il y a *répulsion* avec tous les ajutages à bords minces, non munis de disque;

3° Il y a *mouvement vibratoire* avec tous les ajutages.

En général, les effets d'attraction ou de répulsion et de vibration sont plus forts avec les ajutages convergents qu'avec les ajutages cylindriques et plus forts avec ceux-ci qu'avec les ajutages divergents. Les effets vibratoires par répulsion sont non seulement plus forts, mais encore plus faciles à produire que ceux par attraction.

Les vibrations produites par les courants hydrauliques

présentent tous les degrés de rapidité et d'intensité, depuis le simple frémissement du tube (mouvement de moins de 1^{mm} de course, qui donne des sons élevés et très faibles) jusqu'aux oscillations fortes et de plus de $0^m,01$ d'amplitude. Quant à l'intensité des sons produits en ces circonstances, elle varie aussi dans des limites très étendues. On peut rendre le son très faible en faisant porter les chocs du tube sur une lame de caoutchouc, et même supprimer entièrement tout bruit, en empêchant le contact, c'est-à-dire en arrêtant le tube (qu'on tient à la main ou qu'on fixe par un ressort antagoniste) avant la fin de sa course inférieure, comme on empêche le contact de la palette contre l'électro-aimant dans le régulateur de Foucault.

Analysons maintenant le phénomène vibratoire par attraction ou par répulsion : et, pour mieux en montrer la complexité, énumérons d'abord les forces mises en jeu dans ses diverses phases. Ces forces sont, les unes, pour ainsi dire inhérentes au tube et au courant liquide, les autres, en quelque sorte étrangères, extérieures :

1° *La force impulsive* du jet liquide, laquelle dépend de la hauteur du niveau ou de la pression artificielle que peut recevoir la surface du liquide. Elle est l'origine de toutes les autres forces intérieures;

2° *La force attractive* permanente qui se manifeste quand on emploie un ajutage *à bords épais*, l'ouverture étant à une très petite distance de l'obstacle fixe; cette force portante, qui augmente très rapidement à mesure que la distance diminue, s'exerce dans le sens du courant liquide ; c'est une force qu'on peut appeler *directe*, D. Elle croît avec la largeur des bords de l'ouverture et, jusqu'à un certain point, avec le diamètre du disque additionnel affleurant l'ouverture de l'ajutage;

3° *La force répulsive* permanente, qui se manifeste avec tout ajutage à *bords minces* convergent ou diver-

gent. C'est une force qui agit en sens contraire du courant liquide, c'est-à-dire une force *inverse*, I;

4° *La force du coup de bélier hydraulique* qui produit son effet au moment même de la fermeture du tube, par l'arrêt subit de la colonne liquide; c'est une force *instantanée* qui s'exerce dans le sens *direct*, D';

5° *La force de réaction* qui naît au moment même où l'on ouvre le tube; force *instantanée* en sens *inverse* du courant, I'.

Les autres forces étrangères extérieures, sont :

6° La *pesanteur*, représentée par le poids du tube : force permanente qui agit dans le sens direct, D'';

7° La *pression additionnelle* qu'on peut exercer sur le tube pour accroître la rapidité des vibrations; c'est une force directe, D''';

8° La *force de réaction du plan résistant* qui se manifeste au moment du choc de l'ajutage; c'est une force *inverse*, I'';

9° Enfin la *force soulevante* produite par la main qui tient le tube, ou par un ressort antagoniste; force constante agissant en sens contraire du courant; force inverse, I'''.

Ainsi, sur ces neuf forces, cinq agissent dans le sens du courant, en y comprenant la force impulsive elle-même, et quatre en sens contraire; mais elles sont loin d'être équivalentes.

Examinons actuellement les effets de ces forces lorsqu'elles sont mises en jeu simultanément, et tâchons de faire la part de chacune d'elles dans les diverses phases des phénomènes observés, en isolant les effets superposés qu'il est utile de distinguer les uns des autres.

A. Le fait simple qui accompagne tous les autres est celui qui se produit dans le tube au moment de l'*interruption* ou du *passage* du courant liquide, le tube étant muni ou non d'un ajutage, mais ayant son extrémité loin de

tout obstacle. On remarquera, comme je l'avais observé depuis longtemps, que, au moment où l'on *ouvre* subitement le robinet qui donne passage au jet liquide, on sent dans le tube, tenu à la main, un mouvement de *recul* bien sensible, et lorsqu'on *ferme* subitement le robinet on constate, au contraire, un mouvement qui entraîne le tube *en avant*.

Ces deux effets s'expliquent facilement : le premier est analogue à celui du tourniquet hydraulique ou du chariot à réaction ; le second est une sorte de coup de bélier hydraulique produit par l'arrêt subit du mouvement de la longue colonne liquide intérieure.

Hydro-induction. — Si donc il est permis de comparer le courant liquide à un courant voltaïque inducteur et l'enveloppe, le tube, au fil induit qui entoure le fil inducteur, les phénomènes qui viennent d'être décrits sont analogues à ceux qu'un courant électrique, alternativement ouvert ou fermé, produit dans le fil induit. De plus, les mouvements hydrodynamiques sont instantanés comme les courants induits, c'est-à-dire ne se manifestant qu'au moment même du passage ou de l'interruption du courant ; pendant toute sa durée il n'y a pas d'effet dynamique, c'est-à-dire que la position du tube reste invariable.

Mais voici ce qui complète l'analogie : on sait qu'au moment où un courant inducteur électrique constant *commence*, il détermine un courant *inverse* dans le fil induit, et qu'au moment où le courant inducteur *cesse* il y a production d'un courant induit *direct*. Il en est de même avec les phénomènes hydrodynamiques que je viens de signaler ; car, au moment où le courant *commence*, il y a répulsion du tube, mouvement de recul, c'est-à-dire *inverse* au courant liquide ; et au moment où le courant est *interrompu*, il y a attraction, mouvement en avant, c'est-à-dire dans le sens *direct* de l'écoulement.

D'autre part, on sait que, quand un courant électrique

augmente de force d'une manière continue, il fait naître dans le fil induit un courant *inverse, continu et croissant,* et quand le courant inducteur *diminue* d'intensité d'une façon continue, il détermine dans le fil induit un courant *direct, continu et décroissant.*

Il en est de même encore avec le courant liquide : en effet, quand on *ouvre* ou qu'on *ferme lentement* le tube, on fait *croître* ou *décroître* le courant liquide, ce qui produit une *hydro-induction continue, décroissante* ou *croissante,* avec changement de sens de l'effet dynamique.

Dans ces mouvements lents d'*avant* et de *recul,* le tube arrive aux mêmes positions finales qu'il aurait prises par suite de l'ouverture ou de la fermeture brusque du tube.

Les *courants induits* produits par la rotation des aimants permanents devant les bobines d'induction, ou par la rotation des bobines devant les aimants permanents, sont continus, croissants et décroissants alternativement, passent par un maximum et un minimum, puis changent de sens avec nouveau maximum, et ainsi de suite. En hydrodynamique, l'attraction du tube devant l'obstacle fixe ou celle d'une palette mobile devant le tube fixe, commence quand la distance est déjà très petite et augmente jusqu'à ce que cette distance soit presque nulle; alors a lieu le maximum d'effet. Mais cet effet cesse aussitôt pour décroître en sens contraire, et ainsi de suite alternativement.

Les courants hydro-induits *par répulsion,* qui ont lieu avec les ajutages à bords minces, simulent pareillement les effets électriques induits, croissants et décroissants.

L'analogie entre les phénomènes d'induction hydrodynamiques et ceux de l'induction électrique est donc *directe,* soutenue dans les détails, et par conséquent complète.

Le phénomène simple d'hydro-induction qui vient d'être

décrit se retrouve dans tous les autres phénomènes hydrodynamiques où l'on considère des courants interrompus ; il est pour ainsi dire le *substratum* de tous les autres; mais il est ordinairement dominé par les forces secondaires qui se développent par suite de dispositions particulières dans les diverses expériences.

B. Envisageons maintenant le phénomène complexe qui se produit lorsque le tube accomplit des vibrations hydrodynamiques plus ou moins rapides, soit par attraction, soit par répulsion.

1° Supposons d'abord que l'expérience se fasse avec un ajutage que je nommerai *ajutage attractif*. Le tube est ouvert et amené de plus en plus près de l'obstacle fixe. Arrivé à la distance de $0^{m},005$, l'attraction se fait sentir (plus ou moins vivement selon la forme de l'ajutage) à la main qui soutient le tube ; et cette attraction augmente très rapidement à mesure que la distance diminue, comme pour les électro-aimants. Enfin, le tube entraîné arrive avec sa vitesse acquise jusqu'au contact de l'obstacle, en le choquant assez fortement. On pourrait croire que, par suite de cette vive attraction et du coup de bélier que provoque la fermeture du tube (effet qui agit dans le sens de la première attraction), ce tube doit rester inhérent au plan choqué. Il n'en est rien ; car il faut bien remarquer que le second effet, le coup de bélier, est instantané. En ce moment, le tube se trouve soumis d'abord à la force soulevante émanant de la main qui le tient ou du ressort antagoniste qui la remplace, puis à la réaction du plan choqué; ces deux forces agissent donc dans le même sens pour soulever le tube.

Dès que l'ouverture est mise à découvert, le mouvement de réaction du liquide se fait sentir et s'ajoute encore aux forces précédentes pour élever le tube. Mais la dernière force est instantanée et la première est très faible, tandis que l'attraction que produit le courant est durable

et l'emporte bientôt sur la force soulevante. D'ailleurs, le tube, arrivé au sommet de sa course, est sollicité de haut en bas par son poids. Il vient donc frapper de nouveau l'obstacle fixe et accomplit ses vibrations sans qu'il soit désormais nécessaire de le soutenir. On peut même exercer sur lui une pression dans le sens de la pesanteur, sans que les vibrations cessent. Elles en deviennent, au contraire, plus rapides; mais la course du tube est diminuée à mesure que la vitesse vibratoire augmente.

Autre manière de procéder : le robinet est ouvert, le tube est au contact de l'obstacle, ou à peu près, car il passe un peu de liquide. Le tube resterait indéfiniment dans cette position sans qu'il se produisît un mouvement quelconque, l'appareil étant à un point mort. Mais si l'on soulève un peu le tube, il est immédiatement attiré jusqu'au contact. A partir de là, les phénomènes précédents se reproduisent dans le même ordre.

2° Si l'on opère avec un ajutage *répulsif*, les forces prédominantes ne sont plus les mêmes. Le tube étant ouvert et l'ajutage amené à la distance où la répulsion commence à se faire sentir à la main qui tient le tube, si l'on abandonne celui-ci à lui-même, il tombe et l'ajutage vient frapper contre l'obstacle. A ce moment, le coup de bélier produit son effet dans le sens de la pesanteur; mais cet effet étant instantané, la réaction du plan et la force répulsive agissent immédiatement pour repousser le tube de bas en haut. Il retombe ensuite par son poids. De là le mouvement vibratoire. Quand celui-ci est bien établi, on peut exercer sur le tube une pression assez forte qui diminue l'amplitude des vibrations, mais qui en augmente la rapidité. C'est alors que le son rendu prend un caractère musical dont on peut déterminer facilement la hauteur. Les vibrations *par répulsion* sont plus faciles à produire, plus stables et plus fortes que les vibrations *par attraction* pour deux ajutages de même forme, l'un à bords épais,

l'autre à bords minces, c'est-à-dire tous deux convergents ou tous deux cylindriques ou tous deux divergents. Cela s'explique en remarquant que la réaction du plan s'ajoute, dans le premier cas, à la force répulsive du courant et qu'elle se retranche dans le second.

On peut noter aussi que le coup de bélier dans l'appareil en vibration produit un effet analogue à celui de l'*extra-courant de rupture*, s'ajoutant au courant principal. Il est plus fort que l'extra-courant de *fermeture*.

Autre expérience sur le mouvement vibratoire. — Lorsqu'on rend le tube fixe dans l'eau ou dans l'air et qu'on approche de l'ouverture une lame de fer-blanc tenue à la main, cette palette (d'environ 1^{dmq}) est attirée à une petite distance de l'ajutage à bords épais, elle entre en vibration et produit des sons criards lorsqu'un de ses bords ou de ses angles arrive près de l'ouverture : ces sons, faibles d'ailleurs, diminuent rapidement de hauteur et d'intensité à mesure que le jet approche du centre de la plaque. Ces effets vibratoires s'expliquent comme ceux qui se produisent lorsque le tube est mobile, avec cette différence que les mouvements du tube n'entrent pas en jeu ; ce qui rend compte du rôle important de ceux-ci dans la production des fortes vibrations quand le tube est mobile.

Action des courants liquides les uns sur les autres. — Sur ce sujet, je n'ai encore constaté que les faits suivants :

1° *Deux courants égaux* issus d'un même ajutage par un branchement en Y, muni de deux tubes en caoutchouc de même diamètre et de même longueur, sont disposés *parallèlement* et de *même sens*, très près l'un de l'autre. *Dans l'air*, on n'observe pas d'attraction sensible ; mais quand on les incline légèrement l'un vers l'autre de manière qu'ils se touchent, à la distance de $0^m,20$ à $0^m,30$ de leurs ouvertures, à partir de là ils ne se quittent plus, con-

stituent ainsi un filet continu et tombent ensemble *sans bruit* sur le pavé, ce qui n'avait pas lieu auparavant. On peut donc admettre que les deux courants s'attirent. Quant à la répulsion de deux courants de sens contraire et contigus, elle est évidente. De là cette loi, qui serait la même pour les courants liquides que pour les courants électriques : *deux courants parallèles de même sens s'attirent et deux courants parallèles de sens contraires se repoussent.* Il faut ajouter toutefois, pour les courants liquides, que dans ces deux cas ils doivent être contigus.

2° Si les deux courants parallèles et de même sens sont *inégaux,* mais ne diffèrent pas trop l'un de l'autre par le volume et par la force impulsive, et qu'on les dispose de manière qu'ils se rejoignent à la distance de $0^m,20$ à $0^m,30$ des orifices, ils se confondront, et la portée du jet résultant sera intermédiaire entre celles des deux courants isolés. La loi précédente leur est donc encore applicable.

3° Lorsque les deux courants forment entre eux un angle, le courant résultant de leur réunion est dirigé suivant le prolongement de la bissectrice de cet angle, si les courants sont égaux; dans le cas contraire, il suit la diagonale du parallélogramme des forces.

4° *Dans l'eau* il est difficile d'observer les courants à quelque distance de leur entrée dans le liquide; toutefois, si deux courants parallèles et de même sens ne paraissent pas s'attirer sensiblement, du moins ils ne se repoussent pas; tandis que, quand ils sont de sens contraire, ils se repoussent vivement.

En résumé, j'obtiens avec les courants liquides :

1° Des *hydro-électro-aimants :* à effet continu; à un seul pôle, attractif ou répulsif; à deux pôles de même nom; à deux pôles de noms contraires.

2° Des *hydro-électro-aimants :* à effet discontinu, avec

mouvement vibratoire très rapide et très énergique ; à un seul pôle attractif ou répulsif ; à deux pôles de même nom ; à deux pôles de noms contraires ;

3° Des *phénomènes d'hydro-induction, directement* analogues aux phénomènes d'induction électrique ; à effets instantanés ou continus.

Les quelques expériences que j'ai faites jusqu'ici relativement à l'action des courants liquides les uns sur les autres tendent à confirmer l'assimilation que l'on peut faire entre eux et les courants électriques parallèles ou angulaires.

Mes expériences viennent donc compléter celles de M. Bjerknes.

Le savant professeur norvégien a trouvé, dans des effets hydrodynamiques, par les corps pulsants ou vibrants, une *imitation inverse* des phénomènes de l'électricité statique et du magnétisme. Mes expériences avec les courants liquides présentent une *analogie directe* avec les phénomènes d'électro-magnétisme et d'induction.

Qu'il me soit permis de faire remarquer, en terminant, que j'ai produit des vibrations sonores, plus ou moins élevées, au moyen de courants d'air sur le mercure (*voir* les *Comptes rendus hebdomadaires des séances de l'Académie des Sciences*, t. LXXX, p. 802 ; 1875). Dans mes expériences actuelles, je détermine des vibrations plus ou moins graves, au moyen de courants d'eau sur un corps solide ; c'est la continuation de la même idée. Les vibrations de la première espèce ont été poussées au delà de la limite supérieure de perceptibilité des sons, tandis que celles de la seconde espèce descendent au-dessous de la limite inférieure des sons proprement dits.

NOTE COMPLÉMENTAIRE RELATIVE AUX EXPÉRIENCES HYDRONAMIQUES;

Par M. C. DECHARME.

On a vu précédemment que deux courants liquides de sens contraires, directement opposés l'un à l'autre, se repoussent; le fait est évident lorsque la distance des orifices est supérieure à quelques centimètres. Mais il en est tout autrement quand cette distance est réduite à quelques millimètres et que les courants sortent par des ajutages à bords épais ou munis de disques affleurant les ouvertures, l'un de ces courants, au moins, étant mobile.

En effet, dans ces conditions, si deux courants égaux (comme les précédents) sont exactement opposés l'un à l'autre, c'est-à-dire placés parallèlement et concentriquement, *dans l'eau,* on constate qu'à la distance de $0^m,02$ environ (pour des disques de $0^m,05$ de diamètre et des orifices de $0^m,006$ de diamètre, une *attraction* commence à se faire sentir à la main qui tient le courant mobile. A $0^m,01$ cette attraction est assez notable et croît rapidement jusqu'à la distance de $0^m,002$ environ (1). Toutefois, la force attractive n'amène pas les disques au contact; ils restent à $0^m,001$ ou $0^m,0005$ l'un de l'autre. Pour produire le contact, il faudrait exercer sur eux une assez forte pression. Ils ne glissent plus l'un sur l'autre, comme dans le cas d'un seul courant; nous en verrons bientôt la raison. Lorsqu'on veut les séparer, on éprouve une résistance assez grande. L'attraction des disques pouvait être prévue, d'après ce qui se produit, dans des conditions analogues,

---

(1) Savart a observé les effets du choc de deux veines liquides et l'influence de la distance des disques; mais, n'ayant pas rendu ses tubes mobiles, il n'a pu apercevoir le phénomène d'attraction qui vient d'être décrit.

avec un courant unique. L'explication du phénomène, pour deux courants opposés, est d'ailleurs la même que celle qui a été donnée pour un seul courant.

L'expérience réussit également dans l'air; toutefois, l'attraction est moins forte que dans l'eau et se fait sentir à une distance beaucoup plus petite; cela se conçoit : le liquide qui entoure les disques constitue un obstacle plus énergique à l'écoulement et diminue bien plus efficacement que l'air, la vitesse de l'eau; de plus, la pression du liquide ambiant vient encore s'ajouter à celle de l'air sur les surfaces extérieures des disques.

Les autres expériences que j'ai réalisées, avec ces courants égaux munis de disques, m'ont donné les résultats suivants :

1° Lorsque les disques sont placés à la distance attractive (de $0^m,005$ par exemple) et disposés *excentriquement*, tout en restant parallèles, et que l'un d'eux, au moins, est mobile, celui-ci tend à se placer *concentriquement* au premier. Il ne faudrait pas cependant que cette excentricité fût exagérée au point que chacun des courants vînt frapper trop près des bords du disque opposé, car, dans ce cas, il n'y aurait plus attraction centripète;

2° Lorsque les disques sont disposés *angulairement* l'un par rapport à l'autre, ils tendent à se placer *parallèlement* entre eux. Cependant l'angle ne doit pas être trop ouvert, car l'attraction cesserait de se produire, la force impulsive devenant alors prépondérante.

Ces deux derniers faits, facilement réalisables dans l'eau et difficilement dans l'air, sont les conséquences du premier, l'attraction des disques placés concentriquement et parallèlement; ils expliquent pourquoi les deux disques en regard, à la distance d'un millimètre, ne glissent pas l'un sur l'autre, comme dans le cas d'un courant unique entre deux disques. Ces courants sont maintenus par une *attraction axiale*.

En employant des ajutages à disques de diamètres plus petits ($0^{m},025$ à $0^{m},015$) ou seulement à bords épais de $0^{m},004$ pour une ouverture de $0^{m},006$, et en combinant deux à deux ces divers courants, on observe toujours des faits analogues aux précédents. Mais de plus, quand on tend à vaincre l'attraction des courants, on obtient des *vibrations* d'autant plus rapides (et par conséquent des sons d'autant plus élevés) que les disques sont plus petits. Il en est de même encore avec des courants inégaux en diamètre ou en force impulsive, sauf quelques particularités de détail.

On trouve donc, pour les courants égaux ou inégaux, de sens contraires, *directement opposés,* sortant par des ajutages munis de disques, ou seulement à bords épais, et dont les orifices sont amenés à très petite distance l'un de l'autre, des lois semblables à celles des courants de *même sens;* fait jusqu'ici sans analogue pour les courants électriques.

Enfin, lorsque les courants sortent par des *ajutages à bords minces,* il n'y a plus attraction proprement dite des courants opposés, mais tendance énergique à se placer de manière que les axes coïncident. Dès qu'on écarte les courants de cette position d'équilibre, ils *oscillent* et *vibrent* rapidement de part et d'autre de cette situation *axiale.* Ces oscillations sont tout à fait analogues à celles d'une aiguille de boussole à laquelle on présente un barreau aimanté.

TABLE DES MATIÈRES,

TOME XXV (5e SÉRIE).

PLANCHE.

Pl. I. — Sur le passage des projectiles à travers les milieux résistants, sur l'écoulement des solides et sur la résistance de l'air au mouvement des projectiles.

ERRATUM.

Page 129, ligne 17, *au lieu de :* 176 vib, 236, *lisez :* 173 vib, 236.

FIN DE LA TABLE DES MATIÈRES DU TOME XXV (5e SÉRIE).

7444 Paris — Imprimerie de GAUTHIER-VILLARS, quai des Augustins, 55.

ANNALES

DE

CHIMIE ET DE PHYSIQUE.

CINQUIÈME SÉRIE.

1882.

ANNALES

DE

CHIMIE ET DE PHYSIQUE,

PAR

MM. CHEVREUL, DUMAS, BOUSSINGAULT,
WURTZ, BERTHELOT, PASTEUR,

AVEC LA COLLABORATION DE

M. BERTIN.

CINQUIÈME SÉRIE. — TOME XXVI.

PARIS,
G. MASSON, ÉDITEUR,
LIBRAIRE DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE,
Boulevard Saint-Germain
(en face de l'École de Médecine).

IMPRIMERIE DE GAUTHIER-VILLARS,
Quai des Augustins, 55.

1882

ANNALES

DE

CHIMIE ET DE PHYSIQUE.

RECHERCHES

SUR LES

MATIÈRES ALBUMINOÏDES;

PAR M. BLEUNARD.

Ce travail, entrepris au Collège de France, dans le laboratoire de M. Schützenberger, a eu un double but: celui d'étendre à un plus grand nombre de matières protéiques les résultats déjà acquis pour les corps les plus importants de ce groupe, et de chercher à préciser la nature chimique ainsi que la constitution de quelques-uns d'entre eux, notamment des acides amidés désignés sous le nom de *glucoprotéines,* corps résultant de l'hydratation des matières albuminoïdes. Cette étude des glucoprotéines jettera, nous l'espérons, un nouveau jour sur les phénomènes qui ont lieu pendant l'hydratation des matières protéiques et servira d'échelon pour atteindre plus tard la synthèse de ces corps azotés.

Qu'il me soit permis d'exprimer ici ma profonde gratitude à mon maître, dont les bienveillants conseils n'ont pas cessé de soutenir mes efforts.

Nous avons divisé ce Mémoire en deux Parties : la pre-

mière contient les travaux exécutés sur le dédoublement des matières albuminoïdes sous l'influence de l'hydrate de baryte. Elle est elle-même divisée en plusieurs Chapitres comprenant l'étude :

1° De la corne de cerf;

2° De l'ichtyocolle, l'osséine et la chondrine;

3° De la laine;

4° De la légumine;

5° De la levure de bière;

6° De l'ivoire et de la corne du sabot de cheval.

L'ichtyocolle, l'osséine, la chondrine et la laine ont déjà fait, de la part de M. Schützenberger, l'objet de plusieurs publications dans lesquelles n'étaient signalés que les résultats généraux. M. Schützenberger ayant mis à ma disposition les matériaux de ses premières études, j'ai complété ces recherches commencées et je publie ici le détail des travaux exécutés sur ces quatre substances.

La seconde Partie est intitulée : *Étude sur les produits de dédoublement des matières albuminoïdes,* et comprendra deux Chapitres :

1° Action du brome sur les glucoprotéines et sur la leucéine, $C^8H^{16}Az^2O^5$ ou $2(C^4H^7AzO^2)+H^2O$;

2° Étude de l'oxyleucéine $C^8H^{16}Az^2O^7$.

PREMIÈRE PARTIE.

DÉDOUBLEMENT DES MATIÈRES ALBUMINOIDES SOUS L'ACTION DE L'HYDRATE DE BARYTE.

INTRODUCTION.

Nous avons suivi dans l'étude des matières albuminoïdes la méthode inaugurée depuis quelques années par M. Schützenberger dans son travail sur l'albumine du blanc

d'œuf (¹). Nous ne ferons pas connaître ici les détails des expériences; nous avons préféré les décrire dans le Chapitre I, au moment où nous ferons l'étude de la corne de cerf. Mais nous croyons devoir résumer brièvement les principaux résultats auxquels M. Schützenberger est arrivé dans son travail sur l'albumine de l'œuf. Le lecteur pourra ainsi mieux comprendre les développements qui vont suivre, car nous ne ferons pour ainsi dire que répéter avec d'autres matières albuminoïdes les expériences déjà faites avec l'albumine de l'œuf et généraliser pour tout un groupe de corps azotés les résultats précédemment acquis pour l'un d'eux.

C'est en étudiant l'action de l'hydrate de baryte à haute température sur les matières albuminoïdes que M. Schützenberger a découvert une méthode expérimentale qui permet de transformer intégralement en principes cristallisés, ou au moins définis, une classe de corps qui avaient jusqu'ici échappé à une investigation complète. Tous les alcalis sont susceptibles de dédoubler de la même façon les matières protéiques, mais la baryte seule se laisse isoler facilement une fois le dédoublement effectué. Les autres alcalis restent au contraire combinés avec les produits de dédoublement, et il est impossible d'en extraire des corps nettement définis.

L'albumine, en s'hydratant sous l'influence de l'hydrate de baryte à haute température, se dédouble en deux séries distinctes de composés.

Dans la première série entrent l'ammoniaque, les acides carbonique, oxalique et acétique, dont les rapports de quantité satisfont à deux lois très simples. Les acides acétique et oxalique sont en quantités équivalentes, et à chaque molécule d'acide carbonique et d'acide oxalique correspondent deux molécules d'ammoniaque. On peut

(¹) *Annales de Chimie et de Physique*, 5ᵉ série, t. XVI, p. 289.

déduire de ces deux lois, relativement à la nature des éléments qui se décomposent par hydratation en ammoniaque et acides, un assez grand nombre d'hypothèses qui n'ont pas encore été vérifiées jusqu'ici par l'expérience. Il nous suffira de dire, par exemple, que les choses se passent comme s'il y avait décomposition de l'urée ou de la cyanamide et de l'oxamide, ainsi que de la tartramide :

$$CH^4Az^2O + H^2O = CO^2 + 2AzH^3,$$
$$C^2H^4Az^2O^2 + 2H^2O = C^2H^2O^4 + 2AzH^3,$$
$$C^4H^8Az^2O^4 + 2H^2O = C^2H^2O^4 + C^2H^4O^2 + 2AzH^3.$$

Mais nous ne pouvons pas nous appesantir sur ces réactions et d'autres semblables, qui ne sont encore qu'hypothétiques.

Nous ne ferons que signaler d'autres produits, tels que le pyrrol et des composés sulfurés, dont les quantités sont si faibles que l'on peut les négliger dans des réactions de ce genre. Nous n'en tiendrons pas compte dans nos études.

La seconde série, de beaucoup la plus importante, celle qui constitue la presque totalité des produits de dédoublement, comprend plusieurs classes d'acides amidés dont nous allons dire quelques mots. Les acides amidés les plus nombreux appartiennent aux leucines, aux leucéines et aux glucoprotéines, dont les formules générales sont :

Pour les leucines.......... $C^mH^{2m+1}AzO^2$,
Pour les glucoprotéines..... $C^nH^{2n}AzO^2$.

Quant aux leucéines, M. Schützenberger leur assigne la formule générale $C^pH^{2p-1}AzO^2$. Nous rencontrerons également dans le cours de ces recherches d'autres composés amidés, de formule générale $C^qH^{2q}Az^2O^5$, que l'on peut considérer comme résultant de la fixation d'une molécule d'eau sur deux équivalents du corps $C^pH^{2p-1}AzO^2$,

$$C^qH^{2q}Az^2O^5 = 2C^pH^{2p-1}AzO^2 + H^2O$$

$(q = 2p)$. Il ne semblerait cependant pas y avoir de relation entre ces deux séries d'acides amidés. Les premiers sont cristallisés, n'absorbent pas le brome, et M. Schützenberger les considère comme des mélanges de tyroleucine et de leucines. On a, par exemple,

$$2(C^6H^{11}AzO^2) = C^7H^{11}AzO^2 + C^5H^{11}AzO^2.$$

Les seconds sont au contraire amorphes, absorbent le brome avec facilité et nous les verrons jouer un rôle capital dans la constitution des matières albuminoïdes.

Les autres séries d'acides amidés n'entrent qu'en très faibles proportions dans le mélange.

Le résultat final est que l'albumine fixe autant de molécules d'eau qu'elle contient d'atomes d'azote. Une partie de cette eau sert à transformer certains groupements d'une importance secondaire en ammoniaque et acides carbonique, oxalique et acétique. On peut admettre qu'il se fixe sur ces groupements autant de molécules d'eau qu'il y a de molécules d'ammoniaque mises en liberté. La majeure partie de l'eau vient se fixer sur un noyau semblable pour toutes les matières albuminoïdes et transforme ce noyau en un mélange d'acides amidés. Mais l'hydratation de ce noyau se ferait en deux temps distincts. Dans le premier temps, le noyau de formule $x(C^mH^{2m-4}Az^2O^2)$ n'absorberait qu'un nombre de molécules d'eau égal à la moitié du nombre des atomes d'azote contenus dans ce noyau,

$$x(C^mH^{2m-4}Az^2O^2) + xH^2O = x(C^mH^{2m-2}Az^2O^3).$$

Dans le second temps, ce nouveau noyau absorbe un même nombre de molécules d'eau et se transforme en un mélange d'acides amidés,

$$x(C^mH^{2m-2}Az^2O^3) + xH^2O = x(C^mH^{2m}Az^2O^4).$$

On doit en conclure que l'albumine est un composé imidé que l'hydratation transforme en un mélange de corps amidés.

Si la température à laquelle l'hydratation s'opère n'est pas trop élevée, le mélange des corps amidés est formé presque exclusivement de glucoprotéines. Si la température s'élève davantage, le mélange est formé de leucines et de leucéines.

Voilà, résumés en quelques mots, les résultats les plus saillants auxquels M. Schützenberger est arrivé dans son important travail sur l'albumine de l'œuf et qu'il a généralisés pour les autres matières protéiques.

Nous allons répéter le même travail avec de nouvelles matières albuminoïdes et tâcher d'en déduire des lois générales.

CHAPITRE I.

CORNE DE CERF.

La corne de cerf qui a servi dans ces expériences est réduite à l'état de poudre et dégraissée à la benzine. On traite ensuite cette poudre par un mélange d'acide chlorhydrique et d'eau pour dissoudre les matières minérales, carbonate et phosphate de chaux, que la corne de cerf contient en abondance (plus de 50 pour 100). Après ce traitement à l'acide chlorhydrique et un lavage à l'eau, la matière organique contenue dans la corne de cerf se présente sous l'aspect d'une masse gélatineuse qu'une dessiccation à 120° transforme en une substance assez semblable à l'albumine desséchée. La corne de cerf ainsi purifiée est traitée de la manière suivante :

On met dans un autoclave en fonte 100^{gr} de corne avec 300^{gr} d'hydrate de baryte exempt de carbonate, on ajoute de l'eau chaude de manière à remplir les deux tiers du cylindre et l'on mélange le tout de façon à obtenir une masse bien homogène. Cette dernière condition est nécessaire pour qu'une partie de la corne n'échappe pas à la réaction, sinon il se formerait au fond du vase une croûte que la baryte ne pénétrerait pas. Le mélange est

chauffé à la température de 150° dans un bain d'huile pendant quarante-huit heures.

Le contenu de l'autoclave refroidi est versé dans un grand matras à fond plat et l'on porte le liquide à l'ébullition sur un bain de sable. La vapeur d'eau et les gaz qui se dégagent sont recueillis dans deux flacons, l'un vide, l'autre contenant une dissolution d'acide chlorhydrique. On arrête l'ébullition lorsque le quart environ du liquide a passé à la distillation; on est certain alors que toute l'ammoniaque est condensée dans les deux flacons. On réunit le contenu de ces deux flacons, et il ne reste plus qu'à doser l'ammoniaque qui s'y trouve à l'état de chlorhydrate. On peut employer deux méthodes, la précipitation sous forme de chloroplatinate d'ammoniaque ou la méthode de M. Boussingault, qui consiste à chasser l'ammoniaque de sa solution dans l'acide chlorhydrique au moyen de l'hydrate de baryte et à recueillir le gaz ammoniac dans une dissolution titrée d'acide sulfurique.

Le contenu du ballon encore chaud est rapidement jeté sur un filtre et la partie insoluble restée sur ce filtre lavée à l'eau chaude. On obtient ainsi un liquide A et une poudre insoluble B. La poudre B est presque complètement composée de carbonate et d'oxalate de baryte. On dissout ces deux corps dans l'acide chlorhydrique et l'on précipite l'oxalate de baryte au moyen de l'ammoniaque. Il est nécessaire de purifier cet oxalate de baryte, en le faisant bouillir avec du carbonate de soude, et de doser l'acide oxalique dans l'oxalate de soude formé sous forme d'oxalate de chaux. Quant à l'acide carbonique, on le dose, soit en précipitant le chlorure de baryum dans la solution chlorhydrique débarrassée d'oxalate de baryte par l'ammoniaque au moyen du carbonate de soude, soit, ce qui est de beaucoup préférable, en dosant directement l'acide carbonique contenu dans la poudre B, en chassant cet acide carbonique par l'acide chlorhydrique.

Le liquide A est soumis à un courant prolongé d'acide

carbonique qui précipite la majeure partie de la baryte tenue en dissolution; malheureusement, le carbonate de baryte ainsi formé retient toujours, malgré des lavages prolongés à l'eau chaude, 3 ou 4 pour 100 de matière organique qu'il est nécessaire d'enlever. On arrive à ce résultat en transformant exactement ce carbonate de baryte en sulfate de baryte, ce qui est une opération longue et fastidieuse.

La matière organique reste alors en dissolution. La liqueur, filtrée après précipitation du liquide A par l'acide carbonique, contient encore de la baryte que l'on précipite exactement par l'acide sulfurique sous forme de sulfate de baryte. Il est intéressant de peser ce sulfate de baryte, qui donne en équivalent de base la quantité d'acides amidés forts contenus dans la liqueur. Ce dernier liquide filtré, réuni à la dissolution qui contient les quelques centièmes de matière organique entraînée avec le carbonate de baryte, est évaporé à siccité dans le vide, et les eaux de distillation soigneusement recueillies servent à doser l'acide acétique entraîné au moyen d'une solution titrée de soude. Quant au résidu parfaitement sec qui reste au fond du ballon, on le pèse par différence de poids entre le ballon plein et le ballon vide. C'est ce résidu que nous appellerons *résidu fixe* ou *masse totale*.

Ces traitements successifs donnent pour la corne de cerf, dans le cas qui nous occupe :

Poids de la poudre insoluble	$24^{gr},0$
Carbonate de baryte	$9^{gr},4$
Oxalate de baryte	$8^{gr},0$
Partie insoluble dans l'acide chlorhydrique, composée de sels minéraux et de matière grasse	$6^{gr},6$
Acide sulfurique normal neutralisé par l'ammoniaque, pour 10^{gr} de matière	$15^{cc},8$
Soude normale neutralisée par l'acide acétique	$20^{cc},0$
Sulfate de baryte	$21^{gr},0$
Masse totale	$95^{gr},0$

Ce qui donne, en centièmes :

Ammoniaque	2,7
Acide carbonique....	2,1
Acide oxalique....................	3,2
Acide acétique.....................	1,2

L'analyse de la masse totale donne les résultats suivants :

Matière.					
0,372	CO^2	0,609	H^2O ..	0,251	
0,4235	CO^2	0,688	H^2O ..	0,283	
0,530	Az mesuré.	60^{cc}	$H = 773^{mm}$,		$t = 8°$.
0,646	Az mesuré.	$72^{cc},5$	$H = 773^{mm}$,		$t = 7°,5$.
1,057	Cendres...	0,004			

En centièmes, après correction des cendres :

C.........	44,8	44,5	»	»
H.........	7,52	7,45	»	»
Az.........	»	»	13,9	13,8
Cendres.....	0,37	»	»	»

Étude du résidu fixe. — La masse totale de la corne de cerf, complètement débarrassée de baryte par l'acide carbonique et l'acide sulfurique, évaporée à siccité dans le vide, se présente sous la forme d'une poudre brune pulvérulente et cristalline. On l'épuise par l'alcool bouillant à 90 pour 100, qui laisse un résidu insoluble A. La dissolution alcoolique abandonne par refroidissement un abondant dépôt cristallin B, qui se présente sous forme d'une poudre blanche et fort légère. Les eaux mères sont évaporées à siccité, de manière à laisser un résidu C.

Étude de A. — Le résidu insoluble A est traité par un mélange formé de 3 parties d'eau et de 1 partie d'alcool. Il reste une petite quantité de matière insoluble, à peine $\frac{1}{2}$ pour 100 du poids de la masse totale, que sa forme cristalline et le réactif de Millon prouvent être de la tyrosine.

On l'obtient à l'état de pureté en la dissolvant dans une dissolution chaude d'ammoniaque, décolorant par le noir animal, filtrant et laissant cristalliser par refroidissement. La tyrosine se présente alors sous forme d'un magma cristallin, formé de fines aiguilles enchevêtrées parfaitement blanches.

La dissolution alcoolique successivement concentrée fournit deux cristallisations sous forme de lamelles blanches et nacrées. Ces deux cristallisations sont réunies et redissoutes dans l'eau, puis la dissolution aqueuse est concentrée de manière à fournir quatre cristallisations successives dont voici les analyses :

(a_1) Matière... 0,2305 CO^2... 0,453 H^2O... 0,200

En centièmes :

C................	53,5
H................	9,6

(a_2) Matière... 0,230 CO^2... 0,452 H^2O... 0,203

En centièmes :

C................	53,5
H................	9,8

(a_3) Matière... 0,348 CO^2... 0,678 H^2O... 0,280

En centièmes :

C................	53,2
H................	9,0

(a_4) Matière... 0,315 CO^2... 0,566 H^2O... 0,250

En centièmes :

C................	49,0
H................	8,8

La première de ces cristallisations représente un mé-

lange à équivalents égaux de leucine caproïque et de butalanine.

La formule $C^{11}H^{24}Az^2O^4 = C^6H^{13}AzO^2 + C^5H^{11}AzO^2$ exige en effet

C.	53,2
H	9,4

La troisième cristallisation est la glucoprotéine

$$C^{11}H^{22}Az^2O^4.$$

C.................	53,6
H	8,9

La seconde cristallisation est formée d'un mélange de la première et de la troisième. Quant à la dernière cristallisation, les résultats de l'analyse prouvent qu'elle est un mélange d'acide amidobutyrique et de glucoprotéine $C^{11}H^{22}Az^2O^4$.

L'eau mère qui a déposé les cristaux que nous venons d'étudier se prend par une nouvelle concentration en une masse compacte.

On l'épuise par l'alcool bouillant à 90 pour 100, qui dissout la presque totalité de la masse; mais il faut se hâter de filtrer la dissolution alcoolique bouillante, car celle-ci abandonne par un léger refroidissement une abondante et volumineuse poudre blanche cristalline.

La partie insoluble dans l'alcool bouillant est du sucre de gélatine. Voici en effet son analyse :

Matière employée. 0,203 CO^2... 0,238 H^2O... 0,123

En centièmes :

		$C^4H^5AzO^4$.
C................	32,0	32,0
H................	6,7	6,6

Le glycocolle est d'ailleurs toujours facile à reconnaître à sa saveur franchement sucrée et à sa forme cristalline en gros polyèdres craquant sous la dent.

La poudre blanche déposée par l'alcool en se refroidissant donne à l'analyse les résultats suivants :

Matière.					
0,468	CO^2........	0,720	H^2O ...	0,2895	
0,545	Az mesuré...,	$69^{cc},2$	$H = 771^{mm},5$,		$t = 11°$;

d'où, en centièmes :

		$C^6H^{12}Az^2O^4$.
C...............	41,90	41,0
H...............	6,87	6,8
Az...............	15,4	15,9
O...............	»	»

Ces nombres répondent à la formule $C^6H^{12}Az^2O^4$. Cette glucoprotéine forme la plus grande partie de la masse totale, la moitié environ. Obtenue comme nous venons de le dire, elle se présente sous la forme d'une poudre blanche cristalline, extrêmement légère, attirant facilement l'humidité, d'une saveur sucrée. Elle ne diffère pas sensiblement des autres glucoprotéines à équivalents plus élevés. Cette glucoprotéine $C^6H^{12}Az^2O^4$ est remarquable en ce qu'elle possède l'équivalent le moins élevé parmi les glucoprotéines isolées jusqu'ici. C'est la première fois qu'elle est signalée dans les produits d'hydratation des matières albuminoïdes sous l'influence de l'hydrate de baryte.

Enfin l'eau mère alcoolique qui a déposé la glucoprotéine $C^6H^{12}Az^2O^4$ par refroidissement abandonne par évaporation une masse cristalline dont voici l'analyse :

Matière... 0,3485 CO^2... 0,518 H^2O... 0,229

En centièmes :

		$C^9H^{19}Az^3O^6$.
C.................	40,7	40,7
H.................	7,3	7,2

C'est un mélange de glucoprotéine $C^6H^{12}Az^2O^4$, dominant avec de l'alanine $C^3H^7AzO^2$.

En résumé, le résidu A insoluble dans l'alcool bouillant est formé d'un mélange de glycocolle, d'alanine, d'acide amidobutyrique, de butalanine et de leucine caproïque, c'est-à-dire de leucines avec les deux glucoprotéines $C^{11}H^{22}Az^2O^4$ et $C^6H^{12}Az^2O^4$; mais c'est cette dernière glucoprotéine qui constitue presque à elle seule la totalité de ce mélange.

Étude de B. — Ces cristaux se présentent sous la forme d'une poudre cristalline entièrement semblable à la glucoprotéine $C^6H^{12}Az^2O^4$. L'analyse montre que cette poudre est la glucoprotéine $C^7H^{14}Az^2O^4$, homologue immédiatement supérieur de la glucoprotéine précédente :

Matière....	0,386	CO^2...	0,623	H^2O...	0,2605
Matière....	0,2125	CO^2...	0,343	H^2O...	0,143

En centièmes :

			$C^7H^{14}Az^2O^4$.
C..........	44,0	44,0	44,2
H..........	7,49	7,4	7,3

Étude de C. — La masse C se présente sous la forme d'une matière amorphe, fusible vers 100°. On l'épuise par l'alcool absolu froid, qui la dissout lentement en laissant un résidu cristallin insoluble.

Voici l'analyse de ce dépôt cristallisé :

Matière....	0,468	CO^2...	0,8265	H^2O...	0,3425

En centièmes :

		$C^{17}H^{34}Az^4O^8$
C..................	48,2	48,3
H..................	8,1	8,05

C'est un mélange des deux glucoprotéines $C^8H^{10}Az^2O^4$ et $C^9H^{18}Az^2O^4$, car

$$C^{17}H^{34}Az^4O^8 = C^8H^{16}Az^2O^4 + C^9H^{18}Az^2O^4.$$

Quant à l'alcool mère, on l'évapore, et il reste une masse

jaunâtre, transparente, amorphe, fort avide d'humidité, fusible un peu avant 100° et qui se prend par refroidissement en une matière extrêmement dure.

Matière séchée à 120° :

Matière.					
0,4735	CO^2....	0,770	H^2O....	0,327	
0,527	Az trouvé	54cc,4	H = 758mm,		t = 9°.

En centièmes :

		$2(C^4H^7AzO^2) + H^2O = C^8H^{16}Az^2O^5$.
C...............	44,3	43,6
H.............	7,6	7,3
Az...............	12,4	12,7

Ce corps, qui forme environ les $\frac{15}{100}$ de la masse totale, a pour formule $C^8H^{16}Az^2O^5$. C'est la leucéine déjà trouvée par M. Schützenberger dans toutes les masses totales des matières protéiques soumises pendant longtemps et à une haute température à l'influence de l'hydrate de baryte.

Conclusions. — Pour établir une relation entre la composition de la corne de cerf purifiée et celle des produits de son dédoublement sous l'influence de l'hydrate de baryte, il est nécessaire de connaître exactement la composition de la corne. Voici les résultats fournis par l'analyse.

Matière.				
0,670	CO^2........	1,080	H^2O.. 0,433	
0,765	CO^2........	1,232	H^2O.. 0,471	
0,527	Az trouvé....	69cc,5	H = 760mm,5,	t = 12°.
0,561	Az trouvé....	71cc,5	H = 760mm,	t = 12°.
2,604	Cendres.....	0,061		

En centièmes, après correction des cendres :

C.....	45,03	44,9	»	»
H.....	7,3	7,0	»	»
Az....	»	»	16,01	15,5
Cendres.	2,4	»	»	»

Il est nécessaire, dans ces analyses, de pulvériser la matière aussi finement que possible, surtout pour le dosage de l'azote. On n'a pas tenu compte du soufre.

Tous les résultats peuvent se résumer dans l'équation suivante :

$$C^{157}H^{302}Az^{47}O^{85} + 13H^2O$$
$$= 7AzH^3 + 2CO^2 + C^2H^4O^2 + 1,5C^2H^2O^4 + C^{150}H^{300}Az^{40}O^{85}.$$

Nous mettons en parallèle les résultats calculés avec cette équation et les résultats fournis par l'expérience

		Trouvé.	Calculé.
Corne de cerf.	C......	44, 9 - 45,03	44,8
	H.	7, 0 - 7, 3	7,1
	Az.. ..	15, 5 - 16,01	15,5
Résidu fixe...	C......	44, 5 - 44,8	44,8
	H.... .	7,45 - 7,5	7,4
	Az.....	13, 8 - 13,9	13,9

	Trouvé.	Calculé.
Ammoniaque	2,7	2,8
Acide carbonique....	2,1	2,06
Acide oxalique......	3,2	3,4
Acide acétique	1,2	1,4
Poids du résidu fixe..	95	94,9

Nous voyons qu'il se passe dans l'action de l'hydrate de baryte sur la corne de cerf une action comparable à celle qui a lieu pour l'albumine. Sous l'influence de l'alcali, la matière albuminoïde s'hydrate, en donnant naissance à de l'ammoniaque et à des acides carbonique, oxalique, acétique, enfin à un mélange d'acides amidés. Les acides acétique et oxalique sont sensiblement en quantités équivalentes, et à chaque molécule d'acide carbonique et d'acide oxalique correspondent deux molécules d'ammoniaque.

La masse totale a pour formule simplifiée

$$C^{7,5}H^{15}Az^2O^{4,25}.$$

Elle rentre donc bien dans la formule générale

$$C^nH^{2n}Az^2O^4.$$

L'excès d'oxygène est un peu supérieur à ce que la formule théorique exige; cela tient à la présence d'un corps de formule $C^8H^{16}Az^2O^5$, qui entre pour une part assez considérable dans la composition du résidu fixe de la corne de cerf.

Nous ferons remarquer que la quantité d'eau qui se fixe sur la corne de cerf est de beaucoup inférieure à celle qui intervient dans la même réaction faite avec l'albumine de l'œuf. On en conclut que la matière albuminoïde qui constitue la corne de cerf est plus hydratée que l'albumine de l'œuf. Nous reviendrons avec plus de détails sur ce sujet intéressant quand nous aurons étudié un plus grand nombre de substances albuminoïdes.

Enfin, la masse totale est formée principalement d'un mélange de leucines et de glucoprotéines dans lesquelles la glucoprotéine $C^6H^{12}Az^2O^4$ entre pour la plus grande proportion. Les leucines sont toutes représentées, depuis le glycocolle jusqu'à la leucine caproïque, mais leur masse n'est pas très considérable. Les glucoprotéines sont également représentées depuis le terme $C^6H^{12}Az^2O^4$ jusqu'au terme supérieur $C^{11}H^{22}Az^2O^4$. Les plus abondantes sont les glucoprotéines en C^6 et C^7; les homologues supérieurs entrent dans une très faible proportion. Enfin la leucéine $C^8H^{16}Az^2O^5$ entre dans la proportion de 15 pour 100. L'expression

$$C^8H^{16}Az^2O^5 + C^8H^{18}Az^2O^4 + 5C^6H^{12}Az^2O^4 + C^7H^{14}Az^2O^4$$

représente assez exactement la composition de la masse totale dans ses caractères généraux. La glucoprotéine

$C^6H^{12}Az^2O^4$ représente 62 pour 100 de la masse totale, et la leucéine $C^8H^{16}Az^2O^5$ en représente 15 pour 100. Les leucines ont une expression moyenne $C^8H^{18}Az^2O^4$ et équivalent à la leucéine $C^8H^{16}Az^2O^5$.

Remarquons l'absence presque totale de tyrosine et la grande proportion des termes homologues inférieurs des leucines et des glucoprotéines qui entrent dans la constitution de la masse totale de la corne de cerf.

CHAPITRE II.

I. — Ichtyocolle.

Opération A.

100^{gr} d'ichtyocolle lavé à l'éther et séché à 120° sont chauffés avec 300^{gr} d'hydrate de baryte à 150° pendant quarante-huit heures. On trouve :

Sels barytiques insolubles	$25^{gr},4$
Oxalate et succinate de baryte	11,29
Carbonate de baryte	13,237
Sels insolubles dans l'acide chlorhydrique	0,650
Ammoniaque. — Poids de chloroplatinate correspondant à 10^{gr} de matière	5,583
Soude normale neutralisée par l'acide acétique	25^{cc}
Sulfate de baryte	$23^{gr},6$

Ces nombres donnent, pour 100^{gr} d'ichtyocolle,

Ammoniaque	3,49
Acide carbonique	2,9
Acide oxalique	4,3
Acide acétique	1,5

La masse totale, séchée à 140°, donne à l'analyse les nombres suivants :

Matière...	0,3095	CO^2....	0,509	H^2O...	0,2055
Matière...	0,437	Acide sulf. normal neutralisé.	$4^{cc},5$		

En centièmes :

C................	44,83
H................	7,37
Az...............	14,44
O................	33,36

ce qui correspond exactement à la formule

$$C^{3,63}H^{7,15}Az\,O^{2,02}.$$

Étude de la masse totale. — La masse totale, épuisée par l'alcool bouillant à 90 pour 100, laisse un résidu insoluble pesant 24[gr]. Son analyse donne

Matière.... 0,2595 CO^2... 0,327 H^2O... 0,1615

En centièmes :

		$3C^2H^5AzO^2+C^3H^7AzO^2$.
C............	34,4	34,4
H............	6,94	7,0

Ce résidu insoluble est composé d'un mélange de glycocolle et d'alanine avec excès de glycocolle.

Les eaux mères alcooliques sont concentrées. Elles abandonnent par refroidissement une abondante cristallisation B. Ces cristaux sont bien lavés à l'alcool froid, exprimés et séchés. L'alcool de lavage est réuni à l'eau mère alcoolique qui a déposé la cristallisation B. Les cristaux qui pèsent 9[gr] sont épuisés par l'alcool ordinaire bouillant. Il reste un résidu *b* du poids de 1[gr],8 et une solution qui abandonne par refroidissement des mamelons isolés *b'*. La solution alcoolique évaporée à sec laisse un résidu *b''*.

Analyse de *b* :

Matière... 0,288 CO^2.... 0,3775 H^2O.... 0,177

En centièmes :

		$3C^2H^5AzO^2+2C^3H^7AzO^2$.
C............	35,74	35,7
H	6,83	7,1

Analyse de *b'* :

Matière.... 0,240 CO^2.... 0,391 H^2O.... 0,177

En centièmes :

		$C^3H^7AzO^2 + C^4H^9AzO^4$.
C.............	44,43	43,7
H.............	8,19	8,3

Analyse de *b''* :

Matière..... 0,2655 CO^2... 0,524 H^2O... 0,217

En centièmes :

		$C^{11}H^{22}Az^2O^4$.
C.............	53,82	53,6
H.............	9,04	8,9

La cristallisation B est composée d'un mélange de glycocolle, d'alanine et d'acide amido-butyrique avec la glucoprotéine $C^{11}H^{22}Az^2O^4$.

Les eaux mères de la cristallisation B sont évaporées à sec dans le vide. On épuise la masse sèche par l'alcool absolu bouillant. Il reste un résidu insoluble C, tandis que la solution alcoolique évaporée abandonne une masse D.

Étude de C. — Le résidu C pesant 21^{gr} est broyé et traité par l'alcool bouillant à 90 pour 100. Il reste une masse cristalline insoluble *c*, du poids de 2^{gr}, 9 ; la solution alcoolique filtrée abandonne par refroidissement des mamelons abondants *c'* du poids de 4^{gr}, 5, et l'eau mère alcoolique évaporée à sec laisse un résidu *c''*.

Analyse de *c* :

Matière.... 0,3005 CO^2.... 0,445 Eau.... 0,208

En centièmes :

		$C^3H^7AzO^2$.
C.............	40,3	840,4
H..........	7,94	7,8

Les cristaux *c* sont constitués par de l'alanine pure.

Analyse de *c'* :

Matière....	0,2465	CO^2...	0,391	H^2O...	0,1745
Matière....	0,304	Acide sulf. normal saturé...			$3^{cc},2$

En centièmes :

C................	43,26
H................	7,86
Az................	14,73
O................	»

Cette analyse montre que les mamelons *c'* sont formés d'un mélange d'une leucine et d'une glucoprotéine. La quantité dont on dispose permet d'en faire une séparation. On y arrive en les épuisant par l'alcool bouillant à 90 pour 100. On obtient un résidu insoluble dans l'alcool et une solution alcoolique qui abandonne des cristaux par évaporation.

Analyse du résidu insoluble :

Matière....	0,2665	CO^2...	0,3895	H^2O...	0,183

En centièmes :

		$C^3H^7AzO^2$.	$C^2H^5AzO^2$.
C............	39,81	40,4	32,0
H............	7,63	7,8	6,6

C'est de l'alanine mélangée avec un peu de sucre de gélatine.

Analyse du résidu soluble :

Matière....	0,3435	CO^2....	0,663	H^2O...	0,268

En centièmes :

		$C^{10}H^{20}Az^2O^4$.
C............	52,64	51,7
H............	8,66	8,6

C'est la glucoprotéine $C^{10}H^{20}Az^2O^4$.

Nous en concluons que *c'* est formé d'un mélange d'alanine et de glucoprotéine $C^{10}H^{20}Az^{2}O^{4}$. Les nombres trouvés par l'analyse donnent à ce mélange la constitution $6C^{3}H^{7}AzO^{2} + C^{10}H^{20}Az^{2}O^{4}$.

On a en effet :

	$6C^{3}H^{7}AzO^{2} + C^{10}H^{20}Az^{2}O^{4}$.	Nombres trouvés.
C...............	43,8	43,26
H...............	8,1	7,86
Az...............	14,6	14,73

Le résidu *c''* épuisé par l'alcool absolu bouillant laisse une matière cristalline insoluble dont voici l'analyse :

Matière.... 0,279 CO^{2}.... 0,4145 $H^{2}O$... 0,193

En centièmes :

		$C^{3}H^{7}AzO^{2}$.
C.............	40,52	40,4
H.............	7,68	7,8

L'eau mère alcoolique évaporée fournit un résidu qui donne à l'analyse les nombres suivants :

Matière..... 0,2435 CO^{2}... 0,475 $H^{2}O$... 0,195

En centièmes :

		$C^{11}H^{22}Az^{2}O^{4}$.
C.............	53,19	53,6
H.............	8,89	8,9

c'' est donc formé d'un mélange d'alanine et de glucoprotéine $C^{11}H^{22}Az^{2}O^{4}$.

Le résidu C est formé d'un mélange d'alanine et des glucoprotéines $C^{10}H^{20}Az^{2}O^{4}$ et $C^{11}H^{22}Az^{2}O^{4}$, avec des traces de glycocolle.

Étude de D. — La masse D est constituée par les portions de la masse totale les plus solubles dans l'alcool absolu. En voici l'analyse :

1° Matière séchée à 100°:

Matière...	0,295	CO^2....	0,4975	H^2O...	0,199
Matière...	0,1925	Acide sulf. normal neutralisé..			2^{cc},9

En centièmes :

C................	45,99
H................	7,49
Az...............	11,80
O................	34,72

2° Matière séchée à 150° :

Matière....	0,326	CO^2....	0,562	H^2O....	0,222
Matière....	0,400	Acide sulf. normal neutralisé.			3^{cc},4

En centièmes :

C................	47,0
H................	7,55
Az...............	11,9
O................	33,55

Ces deux analyses conduisent aux formules suivantes :

Pour le corps séché à 100°, $C^{4,5}H^{8,9}AzO^{2,5}$; pour le corps séché à 150°, $C^{4,6}H^{8,8}AzO^{2,4}$. Nous remarquerons que dans ces deux formules le rapport de l'hydrogène au carbone est inférieur à 2 et que le rapport de l'oxygène à l'azote est supérieur à 2. Le corps D contient donc des éléments appartenant à la famille des leucéines en même temps que des acides amidés plus riches en oxygène que les leucines, les leucéines et les glucoprotéines. Les deux formules précédentes sont très voisines de la formule

$$C^9H^{18}Az^2O^5.$$

Opération B.

Dans cette opération, les conditions de l'opération précédente ont été un peu modifiées. Sans changer les pro-

portions relatives d'ichtyocolle et d'hydrate de baryte, la température a été légèrement augmentée, 150° à 180°, et la durée de chauffe portée de deux à quatre jours.

L'étude de la masse totale conduit à des résultats voisins de ceux déjà trouvés dans l'opération précédente. Il semble seulement que les corps riches en oxygène augmentent dans une notable proportion. Nous allons résumer brièvement les résultats obtenus dans ce cas.

La masse totale est épuisée par l'alcool bouillant à 90 pour 100, qui laisse un résidu insoluble pesant 25gr et formé d'un mélange de glycocolle et d'alanine. La liqueur filtrée et concentrée laisse déposer des cristaux du poids de 19gr. Nous nous bornerons à l'étude de cette cristallisation, les dernières eaux mères faisant l'objet d'une étude approfondie dans l'opération suivante.

Ces cristaux sont épuisés par l'alcool tiède à 90 pour 100, qui laisse une partie insoluble pesant 10gr et une eau mère alcoolique. La partie insoluble est séparée par un traitement à l'alcool bouillant en deux portions, l'une insoluble dans l'alcool, la seconde soluble.

Analyse de la portion insoluble :

Matière.....	0,259	CO^2...	0,4035	H^2O...	0,175
Matière.....	0,291	Acide sulf. normal saturé....			3cc,1

En centièmes :

C...............	42,4
H...............	7,5
Az...............	14,91

Ces nombres conduisent à la formule $C^{6,5}H^{14}Az^2O^4$.

Analyse de la portion soluble :

Matière.....	0,230	CO^2...	0,3815	H^2O...	0,167
Matière.....	0,311	Acide sulf. normal saturé...			3cc,1

En centièmes :

C.	45,23
H	8,0
Az.	13,9

Ces nombres conduisent à la formule $C^{7,5}H^{16}Az^2O^4$.

Les cristaux insolubles dans l'alcool tiède et pesant 10^{gr} sont donc formés d'un mélange de leucines et de glucoprotéines.

Quant à l'eau mère alcoolique, elle dépose, après concentration, des grumeaux caséeux blancs pesant $1^{gr},5$. Son analyse donne les nombres suivants :

Matière. . . .	0,373	CO^2. . .	0,6255	H^2O. . .	0,2355
Matière. . . .	0,358	Acide sulf. normal neutralisé. .			$2^{cc},9$

En centièmes :

C.	45,73
H	7,01
Az.	11,03

ce qui correspond à la formule $C^{4,8}H^{8,8}AzO^{2,8}$. Ces grumeaux caséeux contiennent donc un corps plus riche en oxygène que les leucines et les glucoprotéines et moins riche en hydrogène. Nous pouvons en retirer un mélange de leucines et de glucoprotéines par un traitement à l'alcool bouillant qui ne les dissout pas. Ce résidu donne en effet à l'analyse :

Matière. . .	0,2105	CO^2 . . .	0,3445	H^2O. . .	0,1495
Matière. . .	0,2175	Acide sulf. normal neutralisé.			$2^{cc},1$

En centièmes :

C.	44,63
H	7,89
Az.	13,51

ce qui correspond à la formule $C^{3,7}H^{7,9}AzO^{2}$, mélange de leucines et de glucoprotéines.

L'eau mère alcoolique qui a déposé les grumeaux que nous venons d'analyser fournit, par une suite successive de concentrations, les trois cristallisations dont voici les analyses :

1° Matière....	0,290	CO^2...	0,527	H^2O...	0,2315
»	0,302	Acide sulf. normal neutralisé.			2^{cc},6

En centièmes :

C................	49,56
H................	8,87
Az................	12,06

2° Matière....	0,229	CO^2...	0,3755	H^2O...	0,1615
»	0,264	Acide sulf. normal neutralisé.			2^{cc},5

En centièmes :

C................	44,72
H................	7,83
Az................	13,25

3° Matière....	0,244	CO^2...	0,4025	H^2O...	0,179
»	0,303	Acide sulf. normal neutralisé.			2^{cc},8

En centièmes :

C................	44,96
H................	8,15
Az................	12,9

Ces nombres conduisent aux trois formules

$$C^{4,8}H^{10,6}AzO^{2,25}, \quad C^{3,9}H^{8,3}AzO^{2,3}, \quad C^{4}H^{9}AzO^{2,3}.$$

Ces trois cristallisations sont formées d'un mélange de leucines et de corps plus riches en oxygène que les leucines. Nous voyons en effet que le rapport de l'hydrogène au

carbone est supérieur à 2, ainsi que le rapport de l'oxygène à l'azote.

En résumé, les cristaux que nous venons d'étudier dans l'opération B sont constitués par un mélange de leucines, de glucoprotéines et de corps amidés du type $C^m H^{2m-1} AzO^3$ ou $C^n H^{2n-4} Az^2 O^6$.

Opération C.

100gr d'ichtyocolle séché à 120° après lavage à l'éther sont chauffés avec 300gr d'hydrate de baryte pendant quatre jours à 160°.

Sels barytiques insolubles ...	24gr,7
Carbonate de baryte ...	11,33
Oxalate de baryte ...	12,8
Chloroplatinate d'ammoniaque pour 10gr de matière.	5,55
Soude normale neutralisée par l'acide acétique ...	32cc,4
Sulfate de baryte ...	23gr,25

Ce qui donne en centièmes :

Ammoniaque ...	3,48
Acide carbonique ...	2,51
Acide oxalique ...	4,90
Acide acétique ...	1,94

Analyse de la masse totale :

Matière.				
0,350	CO^2 ...	0,5395	H^2O ...	0,2296
0,289	CO^2 ...	0,444	H^2O ...	0,191
0,494	Az mesuré.	60cc,8	H = 754mm,	t = 11°,5.

En centièmes :

C ...	42,03	41,90	»
H ...	7,28	7,34	»
Az ...	»	»	14,49
O ...	»	»	»

Poids de la masse totale, 98gr.

La masse totale est traitée par l'alcool bouillant à 90 pour 100; on obtient un résidu du poids de 18 pour 100 de la masse totale, composé d'un mélange de glycocolle et d'alanine. Voici en effet les nombres donnés par son analyse :

Matière.... 0,237 CO^2... 0,299 H^2O... 0,1445

En centièmes :

		$C^2H^5AzO^2$.	$C^3H^7AzO^2$.
C........	34,4	32,0	40,45
H........	6,7	6,6	7,86

L'eau mère alcoolique est distillée à siccité et le résidu est repris par l'alcool absolu froid. On obtient ainsi une partie insoluble *a* et une eau mère alcoolique *b*. Le résidu *a* traité par l'alcool bouillant à 90 pour 100 se fractionne en trois produits principaux, tyrosine et corps cristallins, qui sont de l'acide amidobutyrique et de la leucéine $C^6H^{11}AzO^2$.

1° Matière... 0,2115 CO^2... 0,3575 H^2O... 0,168

En centièmes :

		$C^4H^9AzO^2$.
C........	46,09	46,6
H........	8,82	8,7

2° Matière... 0,301 CO^2... 0,6045 HO^2... 0,2245

En centièmes :

		$C^6H^{11}AzO^2$.
C........	54,7	55,8
H........	8,3	8,5

L'eau mère alcoolique *b* abandonne par évaporation un corps sirupeux, fusible au-dessous de 100°. Cette masse sirupeuse, séchée à 100°, donne à l'analyse :

Matière... 0,387 CO^2...... 0,651 H^2O.... 0,253
» ... 0,410 Acide sulf. normal neutralisé.... 3^{cc},3

En centièmes :

C................	45,87
H................	7,2
Az...............	11,2
O................	»

Ce corps peut être purifié par un traitement à l'éther, dans lequel il est insoluble. Après deux lavages à l'éther, son analayse donne les nombres suivants :

Matière.	0,388	CO^2.....	0,6225	H^2O....	0,263
»	0,392	Az mesuré	$41^{cc},4$	$H=767^{mm}$,	$t=12°$.

En centièmes :

		$C^8H^{16}Az^2O^5$.
C........	43,75	43,6
H........	7,53	7,3
Az.......	12,64	12,7

Ce corps sirupeux a pour formule $C^8H^{16}Az^2O^5$ (¹). En le chauffant à 150°, on lui fait perdre une partie de son eau. Voici en effet les nombres obtenus dans ce cas :

Matière...	0,369	CO^2...	0,656	H^2O...	0,235
» ...	0,536	Acide sulf. normal neutralisé..			$5^{cc},2$

En centièmes :

		$C^4H^7AzO^2$.
C.......	48,42	47,52
H.......	7,07	6,93
Az......	13,58	13,8

Or

$$2(C^4H^7AzO^2) = C^8H^{16}Az^2O^5 - H^2O.$$

On voit donc que le corps $C^8H^{16}Az^2O^5$ perd une molécule d'eau en passant de 100° à 150°.

(¹) Tous ces résultats relatifs au corps $C^8H^{16}Az^2O^5$ ont été publiés par M. Schützenberger; mais, vu l'importance que ce composé va prendre dans la seconde Partie de ce Mémoire, nous avons cru devoir insister sur sa préparation et sa purification.

Ce corps $C^8H^{16}Az^2O^5$ entre pour plus de la moitié dans la constitution de la masse totale.

II. — Osséine.

L'osséine qui a servi dans ces expériences est lavée à la benzine, traitée par l'acide chlorhydrique et séchée à 120°.

83gr,5 d'osséine sont chauffés avec trois parties d'hydrate de baryte pendant quatre jours à 160°. On trouve :

Sels barytiques insolubles	22gr,23
Oxalate de baryte	8,24
Carbonate de baryte	11,71
Chloroplatinate d'ammoniaque pour 10gr de matière.	5,34
Soude normale neutralisée par l'acide acétique	20cc
Sulfate de baryte	16gr,49

Ce qui donne, en centièmes :

Ammoniaque	3,35
Acide carbonique	3,1
Acide oxalique	3,6
Acide acétique	1,5

La masse totale donne à l'analyse les nombres suivants, masse totale séchée à 140° :

Matière ...	0,423	CO^2...	0,718	H^2O...	0,2785
» ...	0,3345	CO^2...	0,574	H^2O...	0,229
» ...	0,387	Acide sulf. normal neutralisé.			3cc,9

En centièmes :

C	46,29	46,7	»
H	7,31	7,6	»
Az	»	»	14,1

Ces nombres conduisent à la formule

$$C^{3,9}H^{7,6}AzO^2.$$

La masse totale est épuisée par l'alcool bouillant à 90 pour 100. Le résidu insoluble est analysé:

Matière... 0,2465 CO^2... 0,3425 H^2O... 0,159

En centièmes :

		$C^2H^5AzO^2 + 2C^3H^7AzO^2$.
C...........	38,0	37,9
H...........	7,16	7,4

Ce résidu insoluble, du poids de 18^{gr} pour 100^{gr} de masse totale, est donc composé d'un mélange de sucre de gélatine et d'alanine.

Les eaux mères alcooliques abandonnent par refroidissement des cristaux dont voici l'analyse :

Matière... 0,2385 CO^2... 0,3935 H^2O... 0,173

En centièmes :

C................	45,0
H................	8,06

Ces eaux mères évaporées à sec sont épuisées par l'alcool absolu froid, qui laisse un résidu dont voici l'analyse:

Matière... 0,2195 CO^2... 0,341 H^2O... 0,150

En centièmes :

C................	42,4
H................	7,5

Les deux corps cristallisés dont nous venons de donner les analyses sont des mélanges d'alanine, d'acide amidobutyrique avec le corps $C^6H^{11}AzO^2$.

Les dernières eaux mères alcooliques étant évaporées à siccité abandonnent une masse sirupeuse ayant le même aspect que celle qui était fournie par l'ichtyocolle. Ce corps est également insoluble dans l'éther.

Cette matière séchée à 150° donne à l'analyse :

Matière.	0,428	CO^2.....	0,770	H^2O.	0,3045		
»	0,626	Az mesuré	$65^{cc},0$	H =	759^{mm},	t =	15°.

En centièmes :

C................	49,06
H................	7,65
Az................	12,14
O................	»

Ces nombres indiquent que l'on peut considérer ce corps comme identique avec le corps $C^4H^7AzO^2$ déjà trouvé avec l'ichtyocolle. La substance soluble dans l'éther qui n'a pas été séparée ici donne en effet à l'analyse les nombres suivants :

Matière.	0,2015	CO^2.....	0,370	H^2O....	0,139		
»	0,382	Az mesuré	$34^{cc},2$	H	767^{mm},	t =	12°.

En centièmes :

C................	54,23
H................	7,66
Az................	10,71

Nous allons mettre en regard les nombres donnés par la formule $C^4H^7AzO^2$, par l'analyse du corps sirupeux de l'osséine et par l'analyse du corps acide soluble dans l'éther.

	$C^4H^7AzO^2$.	Corps sirupeux insoluble dans l'éther.	Corps acides solubles dans l'éther.
C.....	47,5	49,06	54,23
H....	6,9	7,65	7,66
Az....	13,8	12,14	10,71

On voit nettement par ce Tableau comparatif que le corps sirupeux est un mélange de $C^4H^7AzO^2$ avec les corps solubles dans l'éther.

Conclusions. — Nous pouvons rapprocher de l'ichtyo-

colle et de l'osséine un corps extrêmement voisin, la gélatine, qui a fourni à M. Schützenberger des résultats analogues à ceux que nous venons de mentionner. Nous réunirons donc dans un même groupe les trois corps, gélatine, ichtyocolle et osséine, qui se dédoublent de la même façon sous l'action de l'hydrate de baryte. Voici en effet les résultats relatifs à ces trois substances [1]:

		Ichtyocolle.	Osséine.	Gélatine.
Ammoniaque		3,47-3,49	3,35	2,8
Acide oxalique		4,1	3,62	3,3
Acide carbonique		2,5-2,9	3,1	2,72
Acide oxalique		1,5-1,9	1,44	1,5
Analyses de la masse totale	C	44,83	46,26	45,16
	H	7,37	7,31	7,36
	Az	14,44	14,1	14,3
	O	33,36	32,33	33,18

Les masses totales de ces trois corps ont pour formules:

Ichtyocolle	$C^{7,24}H^{14,28}Az^2O^{4,04}$
Osséine	$C^{7,76}H^{14,5}Az^2O^4$
Gélatine	$C^{7,32}H^{14,4}Az^2O^{4,06}$

On peut résumer ces résultats dans l'équation suivante:

$$(A)\quad \left\{\begin{array}{l} C^{76}H^{124}Az^{24}O^{29} + 18\,H^2O \\ \quad = C^2H^2O^4 + CO^2 + 0,5\,C^2H^4O^2 \\ \quad + 4\,AzH^3 + C^{72}H^{144}Az^{20}H^{40}. \end{array}\right.$$

Quant aux résidus fixes, ils sont composés des corps principaux suivants: glycocolle, alanine, acide amidobutyrique et termes de la série $C^mH^{2m}Az^2O^8$. Nous devons faire remarquer que ces résultats sont obtenus par une action prolongée de l'hydrate de baryte à une température

---

(1) *Recherches sur la constitution des matières collagènes*, par MM. P. Schützenberger et A. Bourgeois (*Comptes rendus*, p. 262; 1876).

élevée. Signalons enfin l'absence presque totale de tyrosine et de glucoprotéines.

L'équation (A) démontre deux résultats importants. L'ammoniaque et les acides carbonique, oxalique et acétique sont en proportions indiquées par la décomposition de l'urée et de l'oxamide et la quantité d'eau qui se fixe sur la substance albuminoïde est inférieure au nombre des atomes d'azote qui entrent dans la composition de cette substance.

On peut encore rapprocher de ces substances la chondrine, qui s'en écarte cependant sous quelques rapports. La chondrine donne, en effet, les résultats suivants :

Ammoniaque........	2,9
Acide carbonique.....	2,4
Acide oxalique.......	4,2
Acide acétique.......	4,7

On voit que l'acide acétique est dans une proportion trois fois plus grande que pour les autres corps, l'ammoniaque et les acides carbonique et oxalique restant dans les mêmes rapports.

La masse totale accuse également une différence :

Matière.				
0,3415	CO^2.....	0,5885	H^2O....	0,2165
0,2975	CO^2.....	0,5065	H^2O....	0,190
0,3225	Acide sulf. normal saturé.......			2^{cc},7
0,336	Acide sulf. normal saturé......			2^{cc},8

En centièmes :

C............	46,9	46,4	»	»
H...........	7,04	7,1	»	»
Az..........	»	»	11,7	11,6
O..........	»	»	»	»

Ce qui conduit pour la masse totale à la formule

$$C^{9,34}H^{16,98}Az^2O^{3,14},$$

qui s'éloigne de la formule générale trouvée, pour la généralité des substances albuminoïdes $C^m H^{2m} Az^2 O^4$, par un excès d'oxygène et un déficit d'hydrogène. Elle se rapproche beaucoup plus d'une formule du type

$$C^m H^{2m-2} Az^2 O^5.$$

Les quelques cristallisations que nous avons pu retirer de la masse totale accusent toutes un excès d'oxygène. Leurs formules rentrent dans les types

$$C^m H^{2m} Az^2 O^5, \quad C^n A^{2n+2} Az^4 O^9 \quad \text{et} \quad C^p H^{2p} Az O^3.$$

La masse totale, traitée par l'alcool bouillant à 90 pour 100, abandonne une masse sirupeuse insoluble formant le cinquième de la masse totale. Cette masse cristallise par refroidissement et donne à l'analyse les nombres suivants :

Matière séchée à 100° :

Matière.				
0,3695	CO^2..........	0,5495	H^2O.....	0,225
0,5335	Az mesure.....	$62^{cc},8$	$H = 756$,	$t = 16°$.

En centièmes :

		$C^7 H^{14} Az^2 O^5$.
C..............	40,5	40,77
H............	6,76	6,79
Az	13,6	13,0

On peut extraire des eaux mères alcooliques de nouvelles cristallisations qui donnent

1° Matière.	0,2955	CO^2....	0,479	H^2O....	0,203
Matière.	0,3055	Acide sulf. normal neutralisé..			$2^{cc},9$

En centièmes :

		$C^{15} H^{32} Az^4 O^9$.
C..............	44,23	43,7
H.............	7,63	7,7
Az.............	13,28	13,6

2° Matière.	0,320	CO^2...	0,493	H^2O....	0,219
»	0,2875	Acide sulf. normal neutralisé.			2^{cc},8

En centièmes :

C.	42,0
H	7,6
Az.	13,63

Ces deux premières cristallisations sont identiques à très peu de chose près.

3° Matière.	0,260	CO^2...	0,4455	H^2O....	0,193
»	0,194	Acide sulf. normal neutralisé.			1^{cc},75

En centièmes :

		$C^{17}H^{36}Az^4O^9$.
C.	46,73	46,4
H	8 24	8,2
Az.	12,62	12,7

4° Matière.	0,2815	CO^2...	0,515	H^2O...	0,211
»	0,224	Acide sulf. normal neutralisé.			1^{cc},5

En centièmes :

		$C^{25}H^{50}Az^4O^{12}$.
C.	49,89	50,1
H	8,32	8,3
Az.	9,3	9,3

Ces cristallisations ne représentent évidemment que des mélanges. Il faudrait une étude plus approfondie pour en isoler les principes constitutifs. Nous avons voulu simplement montrer que ces corps contenaient tous un excès d'oxygène, mais ils ne rendent pas compte du déficit d'hydrogène.

L'équation qui résume les résultats obtenus avec la chondrine est la suivante :

$$C^{99}H^{156}Az^{24}O^{42} + 18\,H^2O$$
$$= C^2H^2O^4 + 1,5\,C^2H^4O^2 + 4\,AzH^3 + CO^2 + C^{93}H^{172}Az^{20}O^{52}.$$

Ici encore le nombre des molécules d'eau fixées pendant la réaction est inférieur au nombre d'atomes d'azote du produit.

CHAPITRE III.

I. — Laine.

1° 62^{gr} de laine dégraissée avec la benzine sont chauffés avec 248^{gr} d'hydrate de baryte, pendant vingt-quatre heures, à 150°. On trouve :

Sels barytiques insolubles	26^{gr}
Carbonate de baryte	11,48
Oxalate de baryte	9,23
Résidu insoluble dans les acides contenant du sulfate de baryte	4,29
Matière organique grasse et résineuse	1
Chloroplatinate d'ammoniaque pour 10^{gr} de matière	8,87
Soude normale neutralisée par l'acide acétique	32^{cc},24
Sulfate de baryte	13,57
Poids de la masse totale	46,9

Ce qui donne en centièmes :

Ammoniaque	5,55
Acide carbonique	4,11
Acide oxalique	5,72
Acide acétique	3,12
Masse totale	75,7

Analyse de la masse totale :

Matière.				
0,4165	CO^2	0,713	H^2O	0,2875
0,7005	Az mesuré	75^{cc}	$H = 757^{mm}$,	$t = 13°$.
1,407	Cendres	0,005		

En centièmes, après correction des cendres :

C.	46,85
H	7,69
Az.	12,63
Cendres.	0,35

ce qui conduit à attribuer au résidu fixe la formule

$$C^{8,6}H^{17,2}Az^{2}O^{4,56}.$$

2° 100gr de laine dégraissée avec le carbonate de soude sont chauffés avec 400gr d'hydrate de baryte, pendant quarante-huit heures, à 150°. On trouve :

Sels barytiques insolubles	41gr,63
Carbonate de baryte	19,09
Oxalate de baryte	14,9
Sels insolubles dans l'acide chlorhydrique	5,67
Ammoniaque	5,22
Soude normale neutralisée par l'acide acétique	53cc
Résidu fixe	78gr,89

Ce qui donne, en centièmes :

Ammoniaque	5,22
Acide carbonique. . .	4,24
Acide oxalique.	5,76
Acide acétique	3,18

Le résidu fixe a la même composition que dans le cas précédent. Les résultats sont donc identiques dans les deux conditions un peu différentes où nous nous étions placé.

Étude de la masse totale. — La masse totale est dissoute dans l'eau, et la dissolution est concentrée. Il se dépose de larges lamelles brillantes formées de leucine caproïque, ainsi que l'indique son analyse :

Matière.. 0,1585 CO^2... 0,3205 H^2O.. 0,141

En centièmes :

		$C^6H^{13}AzO^2$.
C.............	55,14	54,9
H.............	9,88	9,9

Les eaux mères concentrées donnent une nouvelle cristallisation, formée d'un mélange de leucine caproïque et de glucoprotéine $C^{11}H^{22}Az^2O^4$.

Matière.				
0,2935	CO^2......	0,5865	H^2O.......	0,2485
0,364	Az mesuré..	$33^{cc},2$	$H = 767^{mm}$,	$t = 13°$.

En centièmes :

		$C^6H^{13}AzO^2$ + $C^{11}H^{22}Az^2O^4$.
C.............	54,49	54,1
H.............	9,40	9,3
Az............	11,04	11,15

Les eaux mères qui viennent de fournir ces deux cristallisations sont évaporées à sec et le résidu est repris par l'alcool bouillant à 90° pour 100. La partie insoluble est formée d'un mélange d'alanine et d'acide amidobutyrique.

Matière.... 0,3755 CO^2... 0,6415 H^2O... 0,281

En centièmes :

		$C^3H^7AzO^2$ + $C^4H^9AzO^2$.
C.............	43,9	43,5
H.............	8,3	8,3

Les eaux mères alcooliques déposent, par refroidissement, des cristaux dont voici la composition :

Matière.				
0,3675	CO^2.......	0,611	H^2O.......	0,275
0,471	Az mesuré..	$56^{cc},5$	$H = 757^{mm}$,	$t = 11°$.

En centièmes :

		$C^{15}H^{32}Az^4O^8$.
C.............	45,07	45,4
H.............	8,3	8,1
Az.............	14,0	14,1

Ces cristaux répondent à la formule $C^{15}H^{32}Az^4O^8$, qui indique un mélange de 2^{éq} de leucines avec un seul équivalent d'une glucoprotéine.

$$C^{15}H^{32}Az^4O^8 = 2\,C^3H^7AzO^2 + C^9H^{18}Az^2O^4,$$
$$C^{15}H^{32}Az^4O^8 = 2\,C^4H^9AzO^2 + C^7H^{14}Az^2O^4.$$

Les eaux mères évaporées à siccité sont reprises par l'alcool absolu. On obtient, par ce dernier traitement, trois dépôts cristallins, dont voici les analyses :

Matière.				
1° 0,540	CO^2.......	0,9185	H^2O......	0,3995
0,767	Az mesuré...	89^{cc},5	H = 757^{mm},	t = 12°.

En centièmes :

C...............	46,38
H...............	8,22
Az...............	13,77

Matière.				
2° 0,463	CO^2......	0,827	H^2O.......	0,317
0,374	Az mesuré..	39^{cc}	H = 751^{mm},	t = 11°.

En centièmes :

C...............	48,71
H...............	7,60
Az...............	12,2

Matière.				
3° 0,542	CO^2.......	0,795	H^2O.......	0,3575
0,732	Az. mesuré..	92^{cc},5	H = 762^{mm},	t = 11°.

En centièmes :

C................	40,0
H	7,3
Az................	16,4

Tous ces nombres se rapportent à des mélanges de leucines et de glucoprotéines, dans le rapport de $2^{éq}$ de leucine pour $1^{éq}$ de glucoprotéine. Ce fait est intéressant à signaler Ces mélanges sont compris dans la formule générale $C^m H^{2m+2} Az^4 O^8$, m variant de 12 à 15.

Nous signalons enfin un corps acide que le carbonate de baryte entraîne avec lui, lors de la précipitation de la baryte, dans le résidu fixe au moyen de l'acide carbonique. Son sel d'argent a pour formule $C^{10}H^{14}Ag^2Az^2O^6$. Cet acide est donc $C^{10}H^{16}Az^2O^6$.

Matière.				
0,376	CO^2.......	0,350	H^2O.......	0,097
0,338	Az mesuré..	17^{cc}	$H = 770^{mm}$,	$t = 7°$.
0,368	Argent.....	0,162		
0,439	Argent.....	0,1905		

En centièmes :

		$C^{10}H^{14}Ag^2Az^2O^6$.
C.............	25,38	25,31
H	2,89	2,9
Az.............	6,1	5,9
Ag	43,4	45,5

3° 50^{gr} de laine sont chauffés avec 300^{gr} d'hydrate de baryte, pendant vingt-quatre heures, à 200°. On trouve dans ce cas extrême les nombres suivants, en centièmes :

Ammoniaque	4,17
Acide carbonique...	4,15
Acide oxalique.....	4,83
Acide acétique	3,15
Masse totale	62,05

Après avoir épuisé la masse totale par l'alcool absolu bouillant, puis froid, on obtient finalement un corps sirupeux fusible au-dessus de 100°, dont voici l'analyse :

Matière.				
0,422	CO^2.......	0,702	H^2O.......	0,283
0,557	Az mesuré...	56^{cc}	$H = 745^{mm}$,	$t = 10°$.

En centièmes :

C...............	45,36
H...............	7,45
Az...............	11,7

Ces nombres sont voisins de ceux que l'on déduit de la formule $C^8H^{16}Az^2O^6$.

C...............	43,6
H...............	7,3
Az...............	12,7

4° La laine d'Australie dégraissée au carbonate de soude ou à la benzine a donné des résultats analogues aux précédents. Nous ne donnerons que la composition centésimale de la masse totale, dont le poids est de $81^{gr},7$ pour 100 de laine employée.

Matière.	0,356	CO^2.....	0,627	H^2O.......	0,264
Matière.	0,7075	Az mesuré.	74^{cc}	$H = 771^{mm}$,	$t = 6°$.

En centièmes :

C..............	48,03
H..............	8,24
Az..............	12,90
O..............	30,83

Elle répond à la formule

$$C^{8,8}H^{18,2}Az^2O^{4,25}.$$

II. — Plumes.

100^{gr} de plumes de poule séchées à 100° sont chauffés avec 400^{gr} d'hydrate de baryte pendant quarante-huit heures à 150°. On trouve :

Sels barytiques insolubles	$40^{gr},3$
Carbonate de baryte	18,33
Oxalate de baryte	15,0
Ammoniaque	4,62
Soude normale neutralisée par l'acide acétique.	50^{cc}
Sulfate de baryte	37^{gr}
Résidu fixe	68^{gr}

En centièmes :

Ammoniaque	4,62
Acide carbonique	4,07
Acide oxalique	5,76
Acide acétique	3,0

Analyse de la masse totale :

Matière.	0,4435	CO^2....	0,781	H^2O.......	0,3265
Matière.	1,505	Az mesuré.	83^{cc}.	$H = 758^{mm}$,	$t = 12^{o}$.

En centièmes :

C	48,02
H	8,17
Az	11,40
O	32,41

La composition du résidu fixe des plumes se rapproche beaucoup de celle de la laine, avec un léger excès d'oxygène. L'étude de ce résidu fixe conduit également à des résultats analogues à ceux de la laine.

Conclusions (¹). — La laine, les plumes, les cheveux

(¹) *Sur la constitution de la laine et de quelques produits similaires*, par M. P. Schützenberger (*Comptes rendus*, p. 767; 1878).

humains donnent des résultats comparables à ceux que fournissent les matières albuminoïdes proprement dites. Elles diffèrent par la grande abondance dans leur masse totale de termes à équivalents peu élevés, alanine, acide amidobutyrique, etc. Les résultats indiqués dans ce Chapitre peuvent se résumer dans l'équation suivante :

$$\begin{aligned} &C^{230,5}H^{381}Az^{70}O^{77}S^{6} + 57H^{2}O \\ &\quad = 3,5(C^{2}H^{2}O^{4}) + 5,5CO^{2} + 21\,AzH^{3} + 3(C^{2}H^{4}O^{2}) \\ &\quad + C^{4}H^{5}Az + S^{6} + C^{208}H^{409}Az^{48}O^{103}. \end{aligned}$$

Mentionnons ici que l'alpaga ou poil de la chèvre se rapproche beaucoup de la fibroïne de la soie, dont voici la formule de décomposition (¹) :

$$\begin{aligned} C^{71}H^{107}Az^{24}O^{25} + 24H^{2}O &= 0,5C^{2}H^{2}O^{4} + CO^{2} + 0,5C^{2}H^{4}O^{2} \\ &+ 3\,AzH^{3} + C^{68}H^{141}Az^{21}O^{43}. \end{aligned}$$

Ici encore ce sont les termes à équivalents les moins élevés qui dominent dans le résidu fixe.

CHAPITRE IV.

LÉGUMINE.

La légumine qui a servi dans ces expériences a été retirée des pois secs. Les pois, concassés le plus finement possible, sont traités par l'eau chaude à une température qui ne doit pas dépasser 30°. Il est convenable d'ajouter 2 pour 100 de potasse à cette eau. Après une digestion de deux ou trois heures, on brasse bien le mélange et on filtre à travers un linge. On laisse le liquide au repos pendant vingt-quatre heures et on décante le liquide clair qui surnage. Enfin on précipite la légumine avec l'acide acétique, en ayant soin d'éviter un excès d'acide qui redissoudrait la légumine. J'ai constaté qu'il faut un très grand excès d'acide acétique pour redissoudre la légumine précipitée.

(¹) *Recherches sur la constitution de la fibroïne et de la soie*, par MM. P. Schutzenberger et Bourgeois (*Comptes rendus*, p. 1191; 1875).

La poudre blanche ainsi obtenue est bien lavée à l'eau froide, puis desséchée à 100°. La légumine se présente alors sous la forme d'une poudre jaune grisâtre assez semblable à l'albumine d'œuf desséchée et pulvérisée.

100gr de légumine sont chauffés avec 300gr d'hydrate de baryte pendant quarante-huit heures à 150°.

Voici les résultats obtenus :

Poids de la poudre insoluble	28gr
Carbonate de baryte	13,9
Oxalate de baryte	11,0
Partie insoluble dans l'acide chlorhydrique, composée presque totalement de matière grasse	3,1
Acide sulfurique normal neutralisé par l'ammoniaque pour 10gr de matière	26cc,5
Soude normale neutralisée par l'acide acétique	46cc,6
Sulfate de baryte	19gr,6
Résidu fixe	100gr

Ce qui donne, en centièmes :

Ammoniaque	4,5
Acide carbonique	3,1
Acide oxalique	4,4
Acide acétique	2,8

Analyse du résidu fixe :

Matière.	0,313	CO^2....	0,5325	H^2O......	0,2095
»	0,485	CO^2....	0,824	H^2O......	0,3295
»	0,493	Az trouvé.	52cc	$H = 763^{mm}$,	$t = 11°$.
»	5,559	Cendres.	0,0735		

En centièmes, après correction des cendres :

C	47,01	46,9	»
H	7,49	7,6	»
Az	»	»	12,76
Cendres	1,3	»	»

Étude du résidu fixe. — Le résidu fixe, complètement débarrassé de baryte par l'acide carbonique et l'acide sulfurique, est épuisé par l'alcool bouillant à 90 pour 100. La presque totalité du résidu fixe reste insoluble. Cette portion, insoluble dans l'alcool, est traitée par un mélange froid de 1 partie d'alcool avec 4 parties d'eau. On obtient un résidu insoluble formé de tyrosine; celle-ci entre dans la masse totale dans la proportion de 3 pour 100 environ.

L'eau alcoolique est concentrée de manière à fournir trois cristallisations *a*, *b* et *c*.

Les cristaux *a*, formés de lamelles blanches, sont épuisés par l'alcool bouillant à 90 pour 100. La partie insoluble donne à l'analyse :

Matière.... 0,1655 CO^2... 0,311 H^2O... 0,1335

En centièmes :

		$C^5H^{11}AzO^2$.	$C^9H^{18}Az^2O^4$.
C.............	51,2	51,2	49,5
H.............	8,9	9,4	8,2

C'est un mélange de butalanine et de glucoprotéine $C^9H^{18}Az^2O^4$.

L'eau mère alcoolique évaporée abandonne des grumeaux caséeux :

Matière.... 0,168 CO^2.... 0,308 H^2O.... 0,125

En centièmes :

		$C^9H^{18}Az^2O^4$.
C..............	50,0	49,5
H..............	8,2	8,2

Nous retrouvons la même glucoprotéine $C^9H^{18}Az^2O^4$ isolée à l'état de pureté.

Les cristaux *b* sont également traités par l'alcool bouillant.

Partie insoluble :

Matière.... 0,1635 CO^2... 0,307 H^2O... 0,1355

En centièmes :

		$C^6H^{11}AzO^2$.
C..............	51,2	51,2
H..............	9,2	9,4

C'est encore de la butalanine.

Analyse de la portion soluble obtenue par évaporation de l'eau mère alcoolique qui abandonne des grumeaux caséeux.

Matière.... 0,1465 CO^2... 0,2815 H^2O... 0,113

En centièmes :

		$C^{10}H^{20}Az^2O^4$
C..............	52,4	51,7
H..............	8,5	8,6

Nous trouvons maintenant la glucoprotéine $C^{10}H^{20}Az^2O^4$.

Les cristaux *a* et *b* n'entrent que pour un poids très faible dans la masse totale. La dernière cristallisation que nous allons maintenant étudier, et qui est le résultat de l'évaporation à sec des eaux mères qui ont déposé les cristaux *a* et *b*, est au contraire très volumineuse et forme la presque totalité du résidu fixe. Elle se présente sous la forme d'une masse cristalline jaunâtre qu'il est nécessaire de décolorer par le noir animal après dissolution dans l'eau. Le liquide décoloré est évaporé à sec dans le vide et le résidu est épuisé par l'alcool absolu bouillant, qui laisse un volumineux résidu insoluble. L'alcool abandonne par refroidissement une poudre cristalline peu abondante. On obtient enfin un résidu cristallin en grumeaux caséeux par l'évaporation des eaux mères.

Analyse de la partie insoluble à chaud :

Matière... 0,352 CO^2.... 0,5385 H^2O.... 0,240

En centièmes :

		$C^3H^7AzO^2 + C^7H^{14}Az^2O^4$.
C..............	41,9	42,3
H..............	7,6	7,6

C'est un mélange à équivalents égaux d'alanine et de glucoprotéine $C^7H^{14}Az^2O^4$.

Analyse de la partie insoluble à froid, mais soluble à chaud :

Matière... 0,257 CO^2... 0,414 H^2O.... 0,1685

En centièmes :

		$C^7H^{14}Az^2O^4$.
C.............	43,9	44,2
H.............	7,3	7,35

C'est la glucoprotéine $C^7H^{14}Az^2O^4$.

Analyse de la dernière cristallisation :

Matière.. 0,2235 CO^2.... 0,410 H^2O... 0,163

En centièmes :

		$C^9H^{18}Az^2O^4$.
C................	50,03	49,5
H...............	8, 1	8,2

C'est la glucoprotéine $C^9H^{18}Az^2O^4$.

Quant à l'eau mère alcoolique qui résulte de la première opération, elle abandonne par évaporation une matière amorphe, contenant une grande quantité de sels inorganiques. Sa masse est d'ailleurs si peu considérable que nous avons cru devoir la négliger à cause de son impureté.

En résumé, le résidu fixe de la légumine contient les acides amidés suivants :

Tyrosine, 3 pour 100 ; glucoprotéine $C^{10}H^{20}Az^2O^4$ et butalamine $C^5H^{11}AzO^2$, ensemble 31 pour 100 ; glucoprotéine $C^9H^{18}Az^2O^4$, 15 pour 100 ; alanine $C^3H^7AzO^2$ et glucoprotéine $C^7H^{14}Az^2O^4$, ensemble 51 pour 100.

Conclusions. — Pour établir l'équation qui résume les résultats trouvés, il faut connaître la composition centésimale de la légumine. Il est à remarquer que les divers chimistes qui ont analysé la légumine n'ont pas publié des chiffres concordants. Il y a même des différences très notables, qui s'expliquent aisément si l'on tient compte des difficultés que l'on éprouve à préparer de la légumine chimiquement pure. On sait d'ailleurs que l'on n'est pas même absolument d'accord sur plusieurs propriétés physiques et chimiques de cette substance.

Voici les nombres publiés par divers expérimentateurs relativement à l'analyse de la légumine retirée des pois :

	C.	H.	Az.
Dumas et Cahours....	50, 5	6, 9	18,15
Rüling.............	50, 6	7,29	»
	50,68	6,74	16, 5
	50,61	6,94	16,58
Lœwenberg..........	53, 9	7, 2	»
Nood...............	52, 7	7,88	15,94
	54, 4	7,53	»
Norton..............	50,72	6,56	15,77

De toutes ces analyses, celles de Rüling sont les seules qui nous permettent de trouver une équation pouvant résumer les résultats trouvés.

Voici cette équation :

$$C^{194,5}H^{377}Az^{45}O^{100} + 13AzH^{3} + 3,5CO^{2}$$
$$+ 2,5C^{2}H^{2}O^{4} + 2,5C^{2}H^{4}O^{2}$$
$$= C^{208}H^{351}Az^{58}O^{82} + 40H^{2}O.$$

Cette équation donne :

		Calculé.	Rüling.
Légumine......	C....	50, 2	50, 6
	H....	7,05	6,94 — 6,74
	Az...	16, 3	16, 5 — 16,58

		Calculé.	Trouvé.
Masse totale	C....	47,1	47,01—46,9
	H....	7,5	7,5— 7,6
	Az...	12,6	12,76

	Calculé.	Trouvé.
Ammoniaque.........	4,4	4,5
Acide carbonique......	3,1	3,1
Acide acétique........	3,0	2,8
Acide oxalique...... ..	4,5	4,4

Poids de la masse totale : 100gr. — Trouvé : 100gr.

Il y a donc accord satisfaisant entre les nombres trouvés et les nombres théoriques. On doit en conclure que la légumine que nous venons d'étudier est identique avec celle que Rüling avait analysée. Les autres légumines de pois analysées par d'autres chimistes avaient une composition différente.

Les acides acétique et oxalique sont en quantités équivalentes et à chaque molécule d'acide carbonique et d'acide oxalique correspondent deux molécules d'ammoniaque. Les résultats sont donc semblables à ceux qui s'obtiennent avec l'albumine de l'œuf.

Le résidu fixe a pour formule abrégée

$$C^{8,64} H^{16,8} Az^2 O^{4,4}.$$

Elle est de la formule générale $C^n H^{2n} Az^2 O^4$, avec un excès d'oxygène un peu plus grand que pour l'albumine.

La quantité d'eau qui se fixe sur l'albumine ne correspond pas au nombre d'atomes d'azote qui entrent dans sa constitution. Enfin, ce qui contribue également à différencier la légumine de l'albumine proprement dite, c'est la grande proportion des homologues inférieurs qui entrent dans le mélange des acides amidés de la masse totale. En effet, quoique la masse totale de la légumine ait une for-

mule très voisine de celle de la masse totale de l'albumine du blanc d'œuf, nous voyons que ce sont la glucoprotéine $C^7H^{14}Az^2O^4$ et la leucine $C^3H^7AzO^2$ qui entrent pour la plus grande proportion dans le résidu fixe. Pour l'albumine du blanc d'œuf, au contraire, c'étaient la glucoprotéine $C^9H^{18}Az^2O^4$ et la leucine $C^6H^{13}AzO^2$ qui dominaient dans le mélange des acides amidés.

CHAPITRE V.

LEVURE DE BIÈRE.

La levure qui a servi dans ces expériences est la levure de bière ordinaire, telle qu'on la trouve dans le commerce, Pour connaître le poids exact de levure employée, on prélève un poids connu de levure fraîche, on dessèche cette portion à l'étuve à 100° et l'on pèse la matière sèche. On peut alors mettre dans l'autoclave un poids de levure fraîche qui corresponde à un poids déterminé de levure séchée à 100°.

100gr de levure sèche sont chauffés avec 300gr d'hydrate de baryte à 150° pendant quarante-huit heures.

On trouve, en centièmes :

Ammoniaque	2,86
Acide carbonique....	2,6
Acide oxalique.....	5,7
Acide acétique	3,4

ce qui correspond à

	Équivalents.
Ammoniaque	17
Acide carbonique....	6
Acide oxalique......	6
Acide acétique	6

Les acides acétique et oxalique sont encore en proportions équivalentes, mais la quantité d'ammoniaque dégagée est

beaucoup trop faible pour vérifier la loi établie pour la généralité des matières albuminoïdes.

Ce fait n'a d'ailleurs rien d'étonnant, car on sait que la levure de bière est un mélange de corps azotés et de substance cellulosique.

M. Pelouze ([1]) a montré que la cellulose, sous l'influence des alcalis à haute température, fournit différents acides, tels que l'acide carbonique et l'acide acétique. M. Schützenberger, dans des expériences encore inédites, est arrivé à des résultats identiques. Sous l'influence de l'hydrate de baryte à haute température, les matières cellulosiques donnent de grandes quantités d'acide lactique. Les acides oxygénés que nous venons de doser proviennent dès lors de deux dédoublements sous l'hydrate de baryte, le dédoublement de la matière albuminoïde de la levure de bière et celui de la substance cellulosique. L'ammoniaque ne pouvant être fournie que par le dédoublement de la matière azotée, il doit y avoir nécessairement excès des acides oxygénés par rapport à l'ammoniaque.

L'analyse du résidu fixe conduit aux résultats suivants :

Matière employée..........	0,491
Acide carbonique..........	0,794
Eau....................	0,307
Matière employée..........	0,4705
Acide carbonique..........	0,760
Eau....................	0,288
Matière mployée..........	0,319
Vol. d'Az mesuré..........	29^{cc}
Température..............	11°
H.....................	757^{mm}
Matière employée..........	5,628
Cendres................	0,264

([1]) PELOUZE, *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences* t. XVIII, p. 210.

En centièmes, déduction faite des cendres :

C.....	46,2	46,15	»
H.....	7,28	7,13	»
Az....	»	»	11,3
Cendres	4,7		

Nous espérons pouvoir démontrer, à l'aide de ces seuls résultats, que la matière azotée qui entre dans la composition de la levure de bière est une matière albuminoïde semblable à l'albumine du blanc d'œuf.

Voici, d'après Mitscherlich, la composition centésimale de la levure de bière :

C...............	47,0
H...............	6,6
Az...............	10,0
O + S............	28,9
Cendres...........	7,5

On en déduit que la composition centésimale de la matière organique seule, abstraction faite du soufre, est la suivante :

C................	50,8
H................	7,1
Az...............	10,8
O................	31,3

D'un autre côté, voici, d'après Payen, l'analyse immédiate de la levure de bière :

Matière azotée.....	62,73
Cellulose..........	29,37
Matières grasses....	2,10
Matières minérales..	5,8

c'est-à-dire, abstraction faite des matières grasses et des matières minérales,

Matière azotée........	68
Cellulose.............	32
	100

Admettons que la matière azotée qui fait partie de la levure de bière soit semblable à l'albumine de l'œuf. Sous l'influence de l'hydrate de baryte, nous obtiendrons un résidu fixe ayant pour formule $C^9H^{18}Az^2O^4$, le même que le résidu fixe de l'albumine.

La cellulose $C^6H^{10}O^5$, en s'hydratant sous l'influence de l'hydrate de baryte, se transforme en un nouveau composé

$$C^6H^{12}O^6 = C^6H^{10}O^5 + H^2O.$$

La matière azotée de la cellulose a pour formule

$$C^9H^{14}Az^2O^2,$$

celle de l'albumine d'œuf. La levure de bière est alors

$$C^6H^{10}O^5 + 3(C^9H^{14}Az^2O^2),$$

c'est-à-dire formée d'un mélange de 3éq d'albumine avec 1éq de cellulose. Ce mélange contient en effet 70 pour 100 d'albumine et 30 pour 100 de cellulose, nombres identiques à ceux de Payen.

Le résidu fixe de ce mélange a dès lors la composition

$$C^6H^{12}O^6 + 3(C^9H^{18}Az^2O^4),$$

qui exige en centièmes :

		Nombres trouvés.
C	47,4	46,2
H	8,0	7,3
Az	10,7	11,3

On voit que l'accord entre l'expérience et la théorie est d'une exactitude fort approchée. Enfin le mélange $C^6H^{10}O^5 + 3(C^9H^{14}Az^2O^2)$ exige en centièmes :

		Nombres donnés par Mitscherlich.
C	55	51,0
H	7,3	7,1
Az	11,9	10,8

Nous ferons remarquer que le mélange

$$C^6H^{10}O^5 + 3(C^9A^{14}Az^2O^2)$$

ne peut pas représenter exactement la composition de la levure de bière, car la matière albuminoïde de la levure diffère de $C^9H^{14}Az^2O^2$ par des termes dont nous n'avons pas tenu compte. Ceci peut expliquer en partie la légère différence que l'on trouve entre les nombres théoriques et les nombres obtenus par l'expérience. Il faut tenir également compte des matières grasses contenues dans la levure et qui modifient sa composition centésimale.

En résumé, il semble résulter des considérations précédentes que la levure de bière est formée de $1^{\text{éq}}$ de matière cellulosique et de $3^{\text{éq}}$ d'une substance albuminoïde ayant une composition très voisine de celle de l'albumine de l'œuf.

En traitant le résidu fixe par un mélange de 4 parties d'eau et de 1 partie d'alcool, on sépare un résidu insoluble formé de tyrosine, 2,5 pour 100. L'eau alcoolique concentrée dépose une cristallisation assez abondante, formée de lamelles blanches nacrées et de boules constituées par des aiguilles rayonnées autour d'un centre. Ces cristaux, épuisés à la trompe et séchés, sont traités par l'alcool bouillant à 90 pour 100. Le résidu a pour composition :

Matière.. 0,189 CO^2.. 0,380 H^2O.. 0,169

En centièmes :

		$C^6H^{13}AzO^2$.
C....................	54,8	54,9
H....................	9,9	9,9

C'est de la leucine caproïque.

L'eau mère alcoolique évaporée abandonne une cristallisation dont voici l'analyse :

Matière.. 0,3455 CO^2.. 0,590 H^2O.. 0,2415

En centièmes :

		$C^8H^{16}Az^2O^4$.
C..................	46,5	47,0
H..................	7,7	7,8

Ces cristaux sont constitués par de la glucoprotéine $C^8H^{16}Az^2O^4$.

Les eaux mères qui viennent de déposer ces cristaux, étant de nouveau concentrées, se prennent en une masse très acide qui ne se prête plus à une étude facile.

Nous nous bornerons pour le moment à signaler ces quelques résultats, croyant que le sujet mérite une investigation plus approfondie et sur lequel nous reviendrons plus tard. La présence de la leucine caproïque et d'une glucoprotéine bien définie vient à l'appui de notre thèse, à savoir que la levure de bière contient une substance albuminoïde analogue à l'albumine de l'œuf.

CHAPITRE VI.

Nous ferons connaître dans ce Chapitre les résultats incomplets obtenus avec l'ivoire et avec la corne du sabot de cheval. Ces résultats, malgré leur peu d'importance, serviront cependant à jeter quelque lumière sur le rôle physiologique de ces substances. C'est surtout en nous plaçant à ce point de vue que nous avons cru devoir les publier.

I. — Ivoire.

La poudre d'ivoire est traité epar l'acide chlorhydrique, qui dissout les sels minéraux. On obtient ainsi une poudre blanche légère, qu'il est convenable de traiter encore par la benzine pour dissoudre les corps gras.

100gr de poudre d'ivoire purifié sont chauffés avec 300gr d'hydrate de baryte à 150° pendant quarante-huit heures.

Le résidu fixe est complètement débarrassé de baryte par l'acide carbonique et l'acide sulfurique. En concentrant

successivement la liqueur, on obtient une série de cristallisations.

Première cristallisation peu abondante, formée de lamelles blanches nacrées et de fines aiguilles. C'est de la tyrosine avec les leucines caproïque et valérique.

Deuxième cristallisation formée d'une poudre blanche légère et grenue.

On peut, par un traitement à l'alcool, la séparer en deux portions, qui donnent à l'analyse :

Matière. 0,203 CO^2.. 0,2965 H^2O.. 0,1405

En centièmes :

		$C^3H^7AzO^2$.
C...................	39,8	40,4
H...................	7,7	7,8

Matière. 0,596 CO^2.. 0,825 H^2O.. 0,3815

En centièmes :

		$C^3H^7AzO^2$.	$C^2H^5AzO^2$.
C........	37,73	40,4	32,0
H	7,11	7,8	6,6

Ces deux cristallisations sont donc formées d'un mélange de glycocolle et d'alanine.

Troisième cristallisation formant la presque totalité du résidu fixe de l'ivoire :

Matière. 0,570 CO^2.... 0,8285 Eau....... 0,370
» 0,427 Az. mesuré $59^{cc},4$ $H = 765^{mm}$, $t = 15^o$.

En centièmes :

C...................	39,64
H	7,21
Az..................	16,40

Quatrième cristallisation :

Matière. 0,179 CO^2..... 0,2557 H^2O...... 0,1175
» 0,326 Az mesuré.. $44^{cc},0$ $H = 766^{mm}$, $t = 15^o$.

En centièmes :

C.	38,95
H	7,2
Az.	15,9

Ces analyses prouvent que ces deux dernières cristallisations sont formées d'un mélange de glycocolle et d'alanine avec la glucoprotéine $C^6H^{12}Az^2O^4$.

	$C^3H^5AzO^2$.	$C^3H^7AzO^2$.	$C^6H^{12}Az^2O^4$.
C.	32,0	40,45	41,0
H	6,6	7,86	6,8
Az.	18,6	15,7	15,9

Les dernières eaux mères abandonnent par évaporation une masse amorphe, fusible à 100°, ayant tous les caractères de la leucéine $C^8H^{16}Az^2O^5$.

Ces résultats, entièrement comparables à ceux que nous avons déjà trouvés avec la corne de cerf et l'osséine, prouvent que l'on peut ranger l'ivoire dans la même classe que ces dernières substances. Au point de vue physiologique, il faut en déduire que la corne de cerf et l'ivoire sont des développements osseux.

II. — Corne du sabot de cheval.

La corne du sabot de cheval, coupée en minces lamelles, est chauffée avec l'hydrate de baryte, dans les mêmes conditions que pour l'ivoire. Le résidu fixe est complètement débarrassé de baryte par l'acide carbonique et l'acide sulfurique, puis il est évaporé à sec dans le vide. On le traite alors par un mélange de 4 parties d'eau et de 1 partie d'alcool. Le résidu insoluble est formé de tyrosine. Cette tyrosine, purifiée par dissolution chaude dans l'ammoniaque, se prend en une masse d'aiguilles qui atteignent jusqu'à 2^mm ou 3^mm de longueur. Cette dimension inusitée des cristaux pouvait faire douter de leur

véritable nature. Mais leur analyse et toutes leurs propriétés ont prouvé qu'ils étaient réellement formés de tyrosine. Il était bon de signaler cette particularité des cristaux de tyrosine obtenus avec la corne du sabot de cheval. J'ajouterai enfin que la proportion de tyrosine contenue dans la masse totale de cette corne est plus considérable que dans les matières albuminoïdes que nous avons étudiées jusqu'ici.

Elle s'élève à 6 pour 100 environ du poids de la masse totale.

La dissolution alcoolique précédente est évaporée à siccité dans le vide et épuisée par l'alcool bouillant à 90 pour 100. Il reste une partie insoluble formée par un sirop épais qui se prend par refroidissement en une masse cristalline. Elle donne à l'analyse :

Matière... 0,1865 CO^2... 0,2839 H^2O... 0,128

En centièmes :

C	41,5
H	7,6

C'est un mélange de glycocolle et d'alanine avec une très grande proportion d'alanine dominante,

$$C^3H^7AzO^2 \quad (C = 40,4; \quad H = 7,8).$$

Les eaux mères alcooliques successivement concentrées fournissent plusieurs cristallisations formées de lamelles blanches nacrées, de poudre cristalline, de grumeaux caséeux. En voici les analyses :

1° Matière. 0,277 CO^2... 0,4868 H^2O.. 0,2134
» 0,452 Az mesuré $52^{cc},5$ $H = 759^{mm}$, $t = 10°$.

En centièmes :

C..................	47,9
H..................	8,5
Az..................	13,9

C'est un mélange de leucine butyrique et de glucoprotéine $C^9H^{18}Az^2O^4$.

	$C^4H^9AzO^2$.	$C^9H^{18}Az^2O^4$.
C..................	46,6	49,5
H..................	8,7	8,2
Az..................	13,5	12,84

2° Matière... 0,156 CO^2... 0,282 H^2O... 0,1055

En centièmes :

C....................	49,3
H....................	7,5

C'est un mélange de leucéine et de glucoprotéine.

3° Matière. 0,5115 CO^2.... 8,9226 H^2O... 0,3845
» 0,421 Az mesuré. $45^{cc},3$ $H = 764^{mm}$, $t = 14°$.

En centièmes :

		$C^9H^{18}Az^2O^4$.
C..................	49,18	49.5
H..................	8,3	8,2
Az..................	12,7	12,84

C'est la glucoprotéine $C^9H^{18}Az^2O^4$ qui entre pour la plus grande proportion dans la masse totale. Elle en forme à peu près la moitié.

Ces résultats rapprochent la corne du sabot de cheval des matières épidermiques, de la laine, des cheveux, etc.

Observations générales sur les matières albuminoïdes.

Les matières albuminoïdes, en s'hydratant sous l'influence de l'hydrate de baryte, s'emparent de quantités d'eau variables qui peuvent servir à les caractériser.

Le nombre des molécules d'eau qui se fixent sur le noyau est égal à la différence entre le nombre des molécules d'eau qui se fixent sur la matière albuminoïde totale

et le nombre des molécules d'ammoniaque dégagées. Le nombre d'atomes d'azote contenus dans le noyau est égal à celui que contient la masse totale.

En nous rapportant aux équations établies pour chaque matière albuminoïde, nous trouvons :

1° Albumine d'œuf, caséine, fibrine, etc. :

49^at d'azote dans le noyau,
44^éq d'eau fixés.

2° Fibroïne de la soie, alpaga, etc. :

21^at d'azote dans le noyau,
21^éq d'eau fixés.

Ainsi, dans l'albumine d'œuf, la caséine, la fibroïne de la soie, etc., le noyau fixe autant de molécules d'eau qu'il contient d'atomes d'azote.

Le noyau $x(C^m H^{2m-4} Az^2 O^2)$ fixe $2x$ molécules d'eau pour se transformer en $x(C^m H^{m2} Az^2 O^4)$

3° Légumine :

45^at d'azote dans le noyau,
27^éq d'eau fixés.

4° Laine, plumes, cheveux humains, etc. :

48^at d'azote dans le noyau,
36^éq d'eau fixés.

5° Ichtyocolle, osséine, gélatine, etc. :

20^at d'azote dans le noyau,
14^éq d'eau fixés.

Dans la légumine, la laine, les plumes, l'osséine, etc., il se fixe un nombre de molécules d'eau de beaucoup inférieur au nombre des atomes d'azote du noyau. Le noyau tend ici à ne fixer que la moitié de la quantité d'eau absor-

bée dans le cas précédent. La réaction serait alors celle-ci,

$$x(C^m H^{2m-2} Az^2 O^3) + x H^2 O = x(C^m H^{2m} Az^2 O^4).$$

Tandis que l'albumine de l'œuf, la caséine, etc., ont un noyau de formule générale $C^m H^{2m-4} Az^2 O^2$, la laine, les plumes, l'osséine, la légumine, etc., ont un noyau voisin de de $C^n H^{2n-2} Az^2 O^3$. On peut supposer que le noyau de ces dernières substances est formé d'un mélange de noyaux $C^m H^{2m-4} Az^2 O^2$ et de noyaux $C^n H^{2n-2} Az^2 O^3$, ceux-ci étant en majorité.

6° Corne de cerf :

40^{at} d'azote dans le noyau,
6^{éq} d'eau fixés.

Ici le noyau est complètement hydraté. Il est de la forme générale $C^p H^{2p} Az^2 O^4$, dans laquelle se résolvent les noyaux précédents.

On peut, par ce qui précède, classer les matières albuminoïdes d'après la constitution de leurs noyaux.

Première classe. — Noyaux anhydres : albumine de l'œuf, fibrine, etc.

Deuxième classe. — Premier hydrate : légumine, osséine, gélatine, etc.

Troisième classe. — Second hydrate : corne de cerf.

SECONDE PARTIE.

ÉTUDE SUR LES PRODUITS DE DÉDOUBLEMENT DES MATIÈRES ALBUMINOÏDES.

INTRODUCTION.

Nous venons de voir que les matières albuminoïdes, en s'hydratant sous l'influence de l'hydrate de baryte à haute

température, donnent naissance à trois grandes classes d'acides amidés qui sont :

1° Les leucines ;

2° Les glucoprotéines ;

3° Les leucéines.

Les leucines et les leucéines semblent provenir de la décomposition des glucoprotéines lorsque l'action de l'hydrate de baryte est plus prolongée et s'opère à une température plus haute. Il paraissait donc utile d'étudier les glucoprotéines et de chercher à les ramener à une combinaison de leucines et de leucéines. Si ce but était atteint, et le succès a heureusement couronné nos efforts, il ne restait plus qu'à rechercher la constitution intime des leucéines pour connaître la véritable nature des produits de dédoublement des matières albuminoïdes. Les leucines ont été en effet obtenues depuis longtemps par la synthèse, et, la synthèse des leucéines effectuée, celle des matières albuminoïdes était prochaine. Nous allons voir où en est aujourd'hui la question.

Cette seconde Partie sera donc divisée naturellement en deux Chapitres.

Dans le premier, nous étudierons l'action du brome sur les glucoprotéines, et cette réaction nous permettra d'opérer le dédoublement de ces corps en leucines et leucéines. Dans le second Chapitre, nous ferons une étude particulière de la leucéine, $C^8H^{16}Az^2O^5$, qui semble être le noyau commun à toutes les matières albuminoïdes.

CHAPITRE I.

ACTION DU BROME SUR LES GLUCOPROTÉINES.

M. Schützenberger avait montré que les glucoprotéines absorbent le brome suivant la réaction

$$C^mH^{2m}Az^2O^4 + H^2O + 2Br = 2BrH + C^mH^{2m}Az^2O^5,$$

le brome agissant ici comme un oxydant, enlevant l'hydrogène de l'eau pour former l'acide bromhydrique, tandis que l'oxygène de cette eau se porte sur la glucoprotéine pour l'oxyder.

Il était important de vérifier si cette réaction était générale. Je me suis servi pour cela de glucoprotéines de diverses origines. La corne de cerf donne avec abondance les glucoprotéines $C^6H^{12}Az^2O^4$ et $C^7H^{14}Az^2O^4$; elles peuvent être obtenues avec une pureté satisfaisante. L'albumine d'œuf et la corne du sabot de cheval fournissent une grande quantité de glucoprotéine $C^9H^{18}Az^2O^4$. Nous verrons plus tard combien il est difficile d'obtenir les glucoprotéines à équivalents élevés dans un grand état de pureté. Il est presque impossible d'enlever à la glucoprotéine $C^9H^{18}Az^2O^4$, par exemple, les petites quantités de glucoprotéines en C^8, C^{10} et C^{11} qu'elle entraîne toujours avec elle.

Les glucoprotéines en C^6 et en C^7 s'obtenant avec une plus grande pureté, nous commençons notre recherche avec celles-ci; les phénomènes auront plus de netteté et de précision.

I. — Action du brome sur la glucoprotéine $C^6H^{12}Az^2O^4$.

J'ai dissous dans l'eau 5gr de glucoprotéine $C^6H^{12}Az^2O^4$ et j'ai versé de l'eau de brome jusqu'à saturation. Voici comment il convient d'opérer : on se sert d'eau de brome purifié par plusieurs lavages dans l'eau distillée et l'on verse cette eau de brome dans la dissolution de glucoprotéine par petites portions de 5cc (5cc au commencement de l'opération et fractions de centimètre cube à la fin). On juge que le brome n'est plus absorbé lorsque quelques gouttes du mélange ne décolorent plus de l'eau teinte par le carmin d'indigo. Le brome est d'abord rapidement absorbé à la température ordinaire; mais, vers la fin de l'opé-

ration, l'absorption se ralentit, et il est bon de chauffer légèrement la liqueur pour hâter la réaction. Il convient de ne pas dépasser la température de 30° à 35° pour éviter des réactions secondaires. J'ai en effet constaté que le brome donne à des températures plus élevées des produits volatils irritant fortement les yeux.

Une fois l'action du brome épuisée, on neutralise la liqueur par le carbonate d'argent, à froid, on filtre, on lave soigneusement le précipité que l'on recueille encore humide et qu'on traite par l'acide azotique pour dissoudre l'excès de carbonate d'argent employé. Il suffit alors de recueillir le bromure d'argent sur un filtre, de le laver et de le peser sec. On déduit du poids de bromure d'argent le poids de brome employé dans la réaction.

On peut encore utiliser une méthode plus rapide pour doser le poids de brome employé. Il suffit de saturer la dissolution de glucoprotéine avec une eau de brome titrée. Mais cette méthode est moins précise. J'ai obtenu pour les 5^{gr} de glucoprotéine employée $10^{gr},35$ de bromure d'argent, ce qui correspond à $4^{gr},4$ de brome. L'équation

$$C^6H^{12}Az^2O^4 + H^2O + 2\,Br = 2\,BrH + C^6H^{12}Az^2O^5$$

exige le poids de $4^{gr},5$ de brome.

Il y a donc accord entre l'expérience et la théorie, et le brome agit bien sur la glucoprotéine $C^6H^{12}Az^2O^4$ suivant le sens indiqué par M. Schützenberger.

Je dirai tout de suite que les mêmes opérations exécutées avec les autres glucoprotéines ont toujours conduit aux mêmes résultats. Il est donc bien entendu que la réaction est générale et que le brome ne joue ici que le rôle d'oxydant. Il est facile de se convaincre que tout le brome se retrouve à l'état de bromure d'argent, en se servant dans la réaction d'eau de brome titrée et constatant que le bromure d'argent représente la totalité du brome employé. Il est également facile de s'assurer que le liquide filtré après

neutralisation par le carbonate d'argent ne contient plus trace de brome.

La liqueur filtrée après traitement par le carbonate d'argent contient la matière organique combinée partiellement avec de l'oxyde d'argent. Cette combinaison est remarquable par son peu de stabilité. Au bout de très peu de temps à la température ordinaire, instantanément si l'on chauffe la liqueur, on voit de l'argent se déposer et la liqueur noircir. Nous aurons plus tard une explication nette de ce phénomène. On fait passer un courant d'hydrogène sulfuré pour précipiter le métal à l'état de sulfure d'argent, on filtre la liqueur, on chasse l'excès d'acide sulfhydrique par l'ébullition et l'on évapore le liquide à siccité dans le vide. On obtient finalement une masse jaunâtre, semi-cristalline, qui donne à l'analyse les nombres suivants :

Matière employée.

0,5269,	CO^2.....	0,719	H^2O. 0,306	
0,2822	Az trouvé	$35^{cc},1$	$H = 766^{mm},5$,	$t = 11^{o}$.

En centièmes :

C................	37,2
H................	6,4
Az...............	14,9
O................	»

Ce corps répond à la formule $C^6H^{12}Az^2O^5$, qui exige :

C................	37,5
H................	6,2
Az...............	14,6

L'expérience vient encore confirmer la théorie.

Maintenant, pour étudier le corps $C^6H^{12}Az^2O^5$, il convient d'opérer sur une plus grande quantité de matière.. J'ai donc répété les mêmes opérations, mais cette fois sans doser le bromure d'argent. La quantité de glucoprotéine employée a été saturée par la quantité de brome théo-

rique; la liqueur est neutralisée par le carbonate d'argent, filtrée, traitée par un courant d'hydrogène sulfuré, refiltrée de nouveau et chauffée jusqu'à expulsion complète d'acide sulfhydrique. On constate alors que la liqueur est neutre. On concentre fortement la liqueur par évaporation au bain-marie, puis en l'abandonnant sous la cloche à acide sulfurique. Il se dépose des cristaux grenus, fortement sucrés, ayant tous les caractères du sucre de gélatine. Leur analyse donne en effet des résultats qui prouvent que nous avons seulement affaire au glycocolle.

Matière employée. 0,342 CO^2.. 0,400 H^2O.. 0,2052

En centièmes :

		$C^2H^5AzO^2$.
C.........	31,89	32,0
H.........	6,6	6,6

On remarque en même temps que les eaux mères sont devenues fortement acides, tandis que la liqueur primitive était neutre.

On peut, en concentrant de nouveau ces eaux mères, recueillir de nouveaux cristaux de glycocolle. Mais les eaux mères brunissent rapidement et il est impossible d'ailleurs, par ce procédé, d'isoler le second corps qui se trouvait primitivement combiné avec le glycocolle. Il est en effet évident que nous n'avons pas affaire à un simple mélange, puisque l'acidité de la liqueur augmente à mesure qu'on isole des cristaux de glycocolle par des évaporations successives. Pour isoler facilement ce nouveau corps acide, il convient d'employer la méthode suivante, qui est d'ailleurs générale et que nous appliquerons dans tous les cas suivants.

La dissolution aqueuse contenant le mélange de glycocolle et de corps acide étant évaporée à sec dans le vide, le résidu est épuisé par l'alcool bouillant à 90 pour 100. On sépare par décantation, après refroidissement, la dissolution

alcoolique du sucre de gélatine demeuré insoluble et on évapore cette dissolution à sec. Le nouveau résidu est alors repris par l'alcool absolu froid qui dissout peu à peu la matière acide et laisse un léger résidu insoluble, formé de glycocolle. Je me suis assuré par l'analyse que les résidus insolubles dans l'alcool fort bouillant et dans l'alcool absolu étaient bien réellement constitués par du glycocolle. On évapore alors l'alcool absolu chargé du corps acide, on reprend par l'eau, on décolore par le noir animal et on distille à siccité dans le vide. On obtient finalement par cette méthode un corps amorphe, d'une couleur qui varie du jaune clair au rouge brun, d'une extrême dureté à la température ordinaire, fondant un peu au-dessous de 100°. Ce corps est extrêmement avide d'eau. Séché à 130°, il donne à l'analyse les résultats suivants :

Matière... 0,257 CO^2..... 0,363 H^2O. 0,151
Matière... 0,352 Az trouvé $32^{cc},1$ $H = 771^{mm}$, $t = 9°$.

En centièmes :

		$C^4H^7AzO^3 + \frac{1}{2}H^2O$.
C..........	38,5	38,09
H.........	6,5	6,35
Az.........	11,07	11,11
O.........	»	44.45

Ce corps acide a donc pour formule

$$C^4H^7AzO^3 + \frac{1}{2}H^2O,$$

ou, en doublant l'équivalent,

$$C^8H^{16}Az^2O^7.$$

Or, nous avons déjà rencontré dans la corne de cerf un corps ayant pour formule $C^4H^7AzO^2 + \frac{1}{2}H^2O$, ou, en doublant l'équivalent,

$$C^8H^{16}Az^2O^5.$$

D ailleurs, on a

$$C^8H^{16}Az^2O^7 = C^8H^{16}Az^2O^5 + O^2.$$

Nous pouvons donc appeler le nouveau corps acide *oxy-leucéine,* en le considérant comme la leucéine $C^8H^{16}Az^2O^5$ oxydée. Nous verrons bientôt, en effet, que cette leucéine peut s'oxyder directement et reproduire l'oxyleucéine.

Mais alors nous pouvons nous rendre un compte exact des réactions précédentes; la glucoprotéine $C^6H^{12}Az^2O^4$, ou plutôt $C^{12}H^{24}Az^4O^8$, est le résultat de la combinaison de la leucéine $C^8H^{16}Az^2O^5$ avec $2^{éq}$ de glycocolle $C^2H^5AzO^2$ et élimination de 1 molécule d'eau,

$$C^{12}H^{24}Az^4O^8 = 2(C^2H^5AzO^2) + C^8H^{16}AzO^5 - H^2O^2.$$

C'est une sorte d'éthérification entre deux corps azotés dont l'un joue le rôle d'acide et l'autre celui d'alcool.

Par l'action du brome, il y a oxydation et 2 atomes d'oxygène servent à oxyder la leucéine. On a alors la combinaison

$$C^{12}H^{24}Az^4O^{10} = 2(C^2H^5AzO^2) + C^8H^{16}Az^2O^7 - H^2O;$$

mais cette nouvelle combinaison de $2^{éq}$ de glycocolle avec l'oxyleucéine et élimination de 1 molécule d'eau est très instable. Sous la moindre influence, cette combinaison reprend une molécule d'eau et se scinde en un mélange de glycocolle et d'oxyleucéine.

Comme conséquence de cette théorie, il convient de doubler les équivalents des glucoprotéines et d'écrire leur formule générale

$$C^{2m}H^{4m}Az^4O^8.$$

Nous allons voir en effet, par l'étude de nouvelles glucoprotéines, que l'on est en droit de généraliser les résultats obtenus avec la glucoprotéine $C^6H^{12}Az^2O^4$.

II. — Action du brome sur la glucoprotéine $C^7H^{14}Az^2O^4$.

Nous avons répété avec la glucoprotéine $C^7H^{14}Az^2O^4$, retirée de la corne de cerf dans un grand degré de pureté, les opérations déjà exécutées avec la glucoprotéine $C^6H^{12}Az^2O^4$.

8^gr du corps $C^7H^{14}Az^2O^4$ ont exactement absorbé 6^gr,7 de brome, nombre exigé par l'équation

$$C^7H^{14}Az^2O^4 + H^2O + 2Br = 2BrH + C^7H^{14}Az^2O^5.$$

Après élimination du brome à l'état de bromure d'argent par le carbonate d'argent, filtration et élimination de l'argent combiné à l'état de sulfure d'argent, on concentre fortement la liqueur et on l'abandonne à elle-même sous une cloche à acide sulfurique. Il se dépose bientôt une abondante cristallisation, formée de fines aiguilles rayonnées autour d'un centre.

L'analyse de cette cristallisation fournit les résultats suivants :

Matière..	0,561	CO^2....	0,817	H^2O.	0,382		
»	0,417	Az mesuré	56^cc,0	$H = 761^{mm}$,	$t = 100$.		

En centièmes :

		$C^3H^7AzO^2$.
C..................	39,7	40,4
H..................	7,7	7,8
Az..................	15,9	15,7
O..................	»	36,1

Ces cristaux sont formés d'alanine, d'ailleurs bien caractérisée par ses propriétés physiques : cristallisation en aiguilles autour d'un centre, volatilisation sans résidu, saveur sucrée.

J'ai également pu retirer un corps amorphe, acide, fusible à 100°, de tout point semblable à l'oxyleucéine

$C^8H^{16}Az^2O^7$ trouvée avec la glucoprotéine $C^6H^{12}Az^2O^4$. J'ai reconnu son identité avec cette oxyleucéine en formant son sel de cuivre, dont nous parlerons dans le second Chapitre.

Ici encore, la glucoprotéine $2(C^7H^{14}Az^2O^4)$ s'oxyde sous l'action du brome,

$$C^{14}H^{28}Az^4O^8 + O^2 = C^{14}H^{28}Az^4O^{10},$$

puis se dédouble, en absorbant 1 molécule d'eau, en un mélange de 2^{éq} d'alanine et de 1^{éq} d'oxyleucéine $C^8H^{16}Az^2O^7$,

$$C^{14}H^{28}Az^4O^{10} + H^2O = 2(C^3H^7AzO^2) + C^8H^{16}Az^2O^7.$$

III. — Action du brome sur la glucoprotéine $C^9H^{18}Az^2O^4$.

Nous avons à signaler dans l'action du brome sur les glucoprotéines supérieures, telles que $C^9H^{18}Az^2O^4$, une difficulté qui ne se présentait pas, ou du moins qui était assez atténuée pour qu'on puisse la négliger, dans l'étude de l'action du brome sur les glucoprotéines inférieures $C^6H^{12}Az^2O^4$ et $C^7H^{14}Az^2O^4$. Nous voulons parler de la difficulté que l'on éprouve à isoler à l'état de pureté complète les glucoprotéines à équivalents élevés.

On peut préparer facilement des leucines et des glucoprotéines pures à équivalents inférieurs. C'est ainsi que le glycocolle et l'alanine s'isolent sans difficulté des autres leucines qui peuvent les accompagner. On peut aussi isoler les glucoprotéines $C^6H^{12}Az^2O^4$ et $C^7H^{14}Az^2O^4$ des autres glucoprotéines supérieures. Mais il n'en est plus de même lorsque l'on cherche à isoler les leucines et les glucoprotéines à équivalents élevés des homologues qui les accompagnent toujours. Ces corps se rapprochent trop par leurs propriétés physiques et chimiques, et ils ont d'ailleurs la singulière faculté de cristalliser ensemble dans le rapport de leurs équivalents. L'analyse organique elle-même, qui reste la seule preuve absolue de l'identité de

ces matières, perd aussi une partie de sa puissance, car plus les atomes de carbone et d'hydrogène vont s'accumulant dans les molécules et plus les différences de poids accusées par les tubes à eau et à acide carbonique vont en s'atténuant d'un corps à l'autre.

Les résultats obtenus avec la glucoprotéine $C^9H^{18}Az^2O^4$ ne sont pas, pour les causes que nous venons d'exposer, aussi nets que ceux que nous avons trouvés avec les deux glucoprotéines précédentes. Les choses se passent comme s'il y avait toujours une petite proportion de glucoprotéines $C^{10}H^{20}Az^2O^4$ et $C^8H^{16}Az^2O^4$ mélangées avec la glucoprotéine $C^9H^{18}Az^2O^4$.

Voici les résultats obtenus avec une glucoprotéine $C^9H^{18}Az^2O^4$ retirée de l'albumine du sang :

7gr,7 de glucoprotéine ont été dissous dans l'eau et traités par l'eau de brome. On a constaté qu'il a été absorbé 5gr,7 de brome. La théorie exige 5gr,6.

Le brome est séparé et la liqueur traitée par les méthodes indiquées dans les deux paragraphes précédents. On obtient par une concentration ménagée de la liqueur finale une première cristallisation très peu abondante, formée de lamelles nacrées. C'est de la leucine caproïque, comme l'indique cette analyse :

Matière.. 0,170 CO^2.. 0,3435 H^2O.. 0,152

En centièmes :

		$C^6H^{13}AzO^2$.
C....................	55,1	54,9
H....................	9,9	9,9

La liqueur successivement concentrée dépose de nouveaux feuillets d'un éclat moins vif; toutes ces cristallisations sont recueillies, mélangées et analysées.

Matière. 0,182 CO^2...... 0,342 H^2O...... 0,155
Matière. 0,325 Vol. d'Az mesuré 32cc,0 H=765mm, t=12°.

En centièmes :

		$C^5H^{11}AzO^2$.
C....................	51,3	51,2
H....................	9,46	9,4
Az..................	11,8	11,96

Ces cristallisations, qui forment la presque totalité des cristaux déposés par la liqueur, sont donc constituées par de la butalanine. Je dois enfin dire que la dernière cristallisation, d'ailleurs très souillée de produit acide et difficile à purifier, à cause de son faible poids, donne des nombres qui indiquent la présence d'un peu d'acide amidobutyrique.

En résumé, la glucoprotéine $C^9H^{18}Az^2O^4$, traitée par le brome, donne de la butalanine comme produit cristallisé. On en déduit que le corps acide, amorphe, complémentaire, est encore l'oxyleucéine $C^8H^{16}Az^2O^7$. Les faibles quantités de leucine caproïque et d'acide amidobutyrique trouvées avec la butalanine proviendraient des glucoprotéines $C^8H^{16}Az^2O^4$ et $C^{10}H^{20}Az^2O^4$ mélangées avec la glucoprotéine $C^9H^{18}Az^2O^4$.

IV. — Étude de l'action du brome sur la leucéine $C^8H^{16}Az^2O^5$.

Il reste maintenant à établir que la leucéine $C^8H^{16}Az^2O^5$ absorbe bien réellement le brome, et que le résultat est une oxydation qui donne lieu à la formation de l'oxyleucéine $C^8H^{16}Az^2O^7$. La réaction se passe comme l'indique l'équation

$$C^8H^{16}Az^2O^5 + 2H^2O + 4Br = 4BrH + C^8H^{16}Az^2O^7.$$

Nous nous sommes servi de la leucéine, que la corne de cerf fournit avec abondance. On sait que l'ichtyocolle fournit également de grandes quantités de la même substance.

Nous avons constaté que 44gr de leucéine ont absorbé les 64gr de brome exigés par la théorie. L'absorption était alors complète et des traces de brome ajoutées suffisaient pour décolorer le carmin d'indigo. Le brome est enlevé à l'état de bromure d'argent par le carbonate d'argent, le liquide filtré est traité par un courant d'hydrogène sulfuré pour précipiter l'argent entré en dissolution à l'état de sulfure d'argent. Le nouveau liquide est filtré, chauffé au bain-marie pendant quelque temps, pour expulser l'excès d'acide sulfhydrique et enfin évaporé à siccité dans le vide. On obtient ainsi un nouveau corps sirupeux, fusible à 100°, très avide d'eau, ne différant de la leucéine primitive que par une couleur plus rougeâtre. Les analyses suivantes prouvent que ce corps est bien réellement l'oxyleucéine $C^8H^{16}Az^2O^7$.

Matière.	0,212	CO^2......	0,291	H^2O......	0,1275
»	0,435	Az mesuré..	33cc,7	H = 764mm,	t = 8°.

En centièmes :

		$C^8H^{16}Az^2O^7$.
C...........	37,5	38,09
H...........	6,7	6,35
Az..........	10,8	11,11
O...........	»	»

Ces résultats confirment notre hypothèse précédente sur la véritable constitution de la glucoprotéine $C^6H^{12}Az^2O^4$.

Conclusions. — Les résultats obtenus avec les glucoprotéines semblent démontrer qu'il n'existe qu'une leucéine $C^9H^{16}Az^2O^5$. Comme ce résultat était important à confirmer, j'ai traité par le brome les résidus fixes de trois substances albuminoïdes, la corne de cerf, les plumes et la laine. On devait obtenir comme résultat final un mélange de leucines et d'oxyleucéine $C^8H^{16}Az^2O^7$. C'est en effet ce que j'ai trouvé. Toutes les glucoprotéines contenues dans la masse totale se dédoublent en leucines et en oxy-

leucéine. Je ne donnerai que les résultats obtenus avec la masse totale de la laine.

La masse sirupeuse donne à l'analyse :

Matière.	0,3495	CO^2.....	0,492	H^2O.......		0,215
»	0,330	Az trouvé.	$32^{cc},1$	$H = 771^{mm}$,		$t = 9°$.

En centièmes :

		$C^8H^{16}Az^2O^7$.
C...........	38,3	38,09
H...........	6,8	6,35
Az..........	11,8	11,11

L'oxyleucéine ainsi préparée ne peut être évidemment aussi pure que celle des glucoprotéines, car elle contient tous les corps incristallisables contenus primitivement dans la masse totale.

Nous pouvons maintenant généraliser ce que nous avons dit à propos de la première glucoprotéine étudiée.

Les glucoprotéines ont une formule générale

$$C^{2m}H^{4m}Az^4O^8$$

et résultent de l'union de 2 molécules de leucine et de 1 molécule de leucéine $C^8H^{16}Az^2O^5$, avec perte de 1 molécule d'eau.

$$C^{2m}H^{4m}Az^4O^8 = 2(C^nH^{2n+1}AzO^2) + C^8H^{16}Az^2O^5 - H^2O.$$

Sous l'action du brome, ces corps s'oxydent en absorbant 2 atomes d'oxygène :

$$C^{2m}H^{4m}Az^4O^8 + 2H^2O + 4Br = 4BrH + C^{2m}H^{4m}Az^4O^{10}.$$

Ce dernier composé, très instable, s'empare de 1 molécule d'eau et se dédouble en leucine et en oxyleucéine $C^8H^{16}Az^2O^7$,

$$C^{2m}H^{4m}Az^4O^{10} + H^2O = 2(C^nH^{2n+1}AzO^2) + C^8H^{16}Az^2O^7$$

$$(n = m - 4).$$

On peut déduire de cette constitution des glucoprotéines plusieurs conséquences :

1° Les glucoprotéines peuvent, en s'hydratant, se dédoubler en leucine et leucéine :

$$C^{2m}H^{4m}Az^{4}O^{8} + H^{2}O = 2(C^{n}H^{2n+1}AzO^{2}) + C^{8}H^{16}Az^{2}O^{5}.$$

Ainsi s'explique facilement ce fait, qu'à une température élevée et par une action prolongée de l'hydrate de baryte la masse totale se compose uniquement de leucines et de corps moins hydrogénés que les leucines et les glucoprotéines (leucéines de M. Schützenberger). Comme conséquence, aux leucines libres dans la masse totale correspondent des quantités équivalentes de corps moins hydrogénés.

2° La glucoprotéine $C^{6}H^{12}Az^{2}O^{4}$ trouvée dans la corne de cerf est probablement la glucoprotéine à équivalent le moins élevé qui puisse exister. On ne connaît pas en effet de leucine inférieure au glycocolle.

3° On doit pouvoir trouver dans les produits de dédoublement des matières albuminoïdes sous l'influence de l'hydrate de baryte des leucines à équivalents plus élevés que la leucine caproïque. On rencontre en effet dans ces produits de dédoublement des glucoprotéines en C^{11} et C^{12} (ancienne notation) auxquelles correspondent les leucines $C^{7}H^{15}AzO^{2}$ et $C^{8}H^{17}AzO^{2}$. Elles ont jusqu'ici échappé aux investigations à cause de la rareté des glucoprotéines.

4° L'action du brome sur les glucoprotéines fournit une méthode pratique pour préparer de grandes quantités de leucines. Les glucoprotéines sont en effet des produits abondants et faciles à isoler.

5° Dans l'étude des matières albuminoïdes par l'action de l'hydrate de baryte, il serait commode de saturer les masses totales par le brome. Les acides amidés composant les nouvelles masses totales ne seraient plus formés prin-

cipalement que de leucines et d'oxyleucéine $C^8H^{16}Az^2O^7$, ce qui simplifierait leur étude.

6° L'action du brome sur les glucoprotéines peut servir utilement à approfondir la constitution intime des matières albuminoïdes. Nous serons heureux si nos modestes recherches ont fait avancer d'un nouveau pas le problème de la synthèse de ces corps azotés.

Nous terminerons ce Mémoire par une étude rapide et incomplète de ce corps si important, l'oxyleucéine. Tous nos efforts porteront dès aujourd'hui sur la recherche des propriétés de ce composé, qui semble être aux matières protéiques ce qu'est la glycérine aux corps gras.

CHAPITRE II.

ÉTUDE DE L'OXYLEUCÉINE $C^8H^{16}Az^2O^7$.

L'oxyleucéine $C^8H^{16}Az^2O^7$ est acide et colore fortement en rouge le papier de tournesol. Elle est amorphe et ne présente aucune trace de cristallisation, même au bout de plusieurs semaines. Elle est dure et cassante à la température ordinaire, se ramollit quand on la chauffe et entre en fusion vers 100°. Si on la chauffe au-dessus de 130° à 140°, elle perd de l'eau, noircit et entre en décomposition. Elle est extrêmement avide d'humidité et se dissout dans l'eau et l'alcool ordinaire avec facilité. Elle est beaucoup moins soluble dans l'alcool absolu.

L'oxyleucéine se combine avec facilité à plusieurs oxydes métalliques. La combinaison que l'on obtient le plus commodément se prépare en faisant bouillir sa dissolution aqueuse avec l'oxyde ou le carbonate de cuivre. Il se forme une belle liqueur bleue, neutre, que l'on évapore à siccité dans le vide. On a ainsi une masse compacte d'un bleu noirâtre, dans laquelle le microscope ne décèle aucune trace de cristallisation. Cette masse n'est pas homogène, car, épuisée par l'alcool absolu bouillant, elle se

sépare en deux portions : l'une, insoluble, est composée d'une poudre bleue grisâtre; l'autre entre en dissolution dans l'alcool, qui, évaporé, abandonne une masse d'un bleu indigo avec reflets cuivrés.

La masse d'un bleu indigo, soluble dans l'alcool, donne à l'analyse les nombres suivants.

Matière séchée à 100° :

Matière.				
0,317	CO^2.......	0,361	H^2O.......	0,125
0,4505	Az mesuré..	$36^{cc},0$	$H = 749^{mm}$,	$t = 14°$.
0,540	CuO.....	0,144		

Ces nombres donnent en centièmes :

		$C^8H^{14}CuAz^2O^7$.
C..............	31,05	30,6
H............	4,3	4,4
Az............	9,4	8,9
O............	»	36,0
Cu............	21,2	20,1

Ce composé a pour formule

$$C^8H^{14}CuAz^2O^7,$$

et résulte de la substitution de Cu à H^2 dans l'oxyleucéine

$$C^8H^{16}Az^2O^7.$$

La poudre, d'un bleu grisâtre, séchée à 120°, donne les résultats suivants :

Matière.				
0,247	CO^2........	0,2205	H^2O.......	0,085
0,314	Az mesuré...	$20^{cc},2$	$H = 742^{mm}$,	$t = 13°$.
0,366	CuO........	0,150		

d'où, en centièmes :

		$C^8H^{14}Az^2O^8Cu^2$.
C.	24,3	24,5
H	3.8	3,6
Az..............	7,3	7,14
O	»	32,4
Cu	32,5	32,1

Ce corps a pour formule

$$C^8H^{14}CuAz^2O^7, CuO.$$

C'est une combinaison d'oxyde de cuivre avec le sel précédent. Ce dernier sel de cuivre doit former avec l'eau, dont il est très avide, plusieurs hydrates à des températures comprises entre 100° et 150°. On remarque, en effet, des changements de teinte très remarquables quand on le chauffe entre ces deux limites de température. On le voit passer au violet, au rose, au bleu, au gris. Au-dessus de 150°, la décomposition commence et le corps prend une teinte de plus en plus noirâtre.

Je ne donne que pour mémoire la perte d'eau que subit ce corps quand on le chauffe de 100° à 150°.

Matière séchée à 100°	2,4015
» 150°	2,3220

ce qui donne une perte de 3,4 pour 100 d'eau. La perte de 1^{éq} d'eau exigerait un nombre un peu plus élevé, 4,2 pour 100. On comprend qu'il n'est pas possible de pousser plus loin l'étude des hydrates d'un corps non cristallisé et si altérable à des températures peu élevées.

Nous signalerons enfin une propriété commune aux deux sels de cuivre que nous venons d'analyser. Lorsque ces deux sels ont été desséchés à 140°, ils ne se dissolvent plus dans l'eau qu'avec une extrême difficulté et seulement au bout de plusieurs heures de contact.

On peut encore rechercher dans quelle proportion ces deux sels de cuivre sont contenus dans la masse primitive, après l'ébullition de l'oxyleucéine avec l'oxyde de cuivre. Pour cela, il suffit de doser le cuivre contenu dans le mélange. On trouve que la proportion du sel insoluble augmente à mesure que l'on prolonge l'ébullition. En arrêtant cette ébullition aussitôt après que la liqueur est devenue neutre, on trouve que les proportions des deux sels dans le mélange sont de 5 parties de cuivre soluble dans l'alcool pour 1 partie de sel de cuivre insoluble.

La combinaison de l'oxyleucéine avec l'oxyde de cuivre est la seule combinaison métallique de ce corps qui m'ait conduit à des résultats certains. Je ne ferai que signaler rapidement les combinaisons avec d'autres métaux.

En faisant bouillir la dissolution aqueuse d'oxyleucéine avec le carbonate ou l'oxyde de zinc, on obtient une liqueur neutre qui donne, après évaporation à siccité dans le vide, une matière amorphe, jaunâtre, translucide, fusible un peu avant 100°. L'oxyleucéine se combine également à l'oxyde de plomb dans les mêmes conditions. On obtient une masse amorphe, d'un jaune plus terne que le sel de zinc, également fusible à 100°. Mais, avec l'oxyde ou le carbonate de plomb, on n'obtient jamais une liqueur neutre au papier de tournesol, et cela quelle que soit la durée de l'ébullition avec le sel de plomb. Il semble donc que l'oxyde de plomb ne se combine pas avec l'oxyleucéine de la même manière que l'oxyde de cuivre ou de zinc. Plusieurs analyses de ce métal n'ont pas donné des nombres concordants. L'oxyleucéine se combine facilement avec les oxydes de mercure et d'argent, mais ces combinaisons sont peu stables et se détruisent à une température peu élevée. Le sel d'argent se décompose rapidement à la température ordinaire.

Cette décomposition rapide du sel d'argent nous donne maintenant une explication nette du phénomène observé

pendant le traitement des glucoprotéines par le brome. On se rappelle que la liqueur, obtenue après la neutralisation de l'acide bromhydrique par le carbonate d'argent, prenait une teinte foncée si l'on élevait la température pour favoriser la réaction, ou même à la température ordinaire au bout d'un certain temps. Ce phénomène tient tout simplement à la réduction de l'argent dans la combinaison de ce métal avec l'oxyleucéine.

Les oxydes et les carbonates des métaux de la famille du fer, le manganèse, le chrome, le cobalt, le nickel, le fer ne se combinent pas à l'oxyleucéine quand on fait bouillir une dissolution de ce corps avec ces composés métalliques. La combinaison n'a également pas lieu en tubes scellés entre 100° et 200°.

Les carbonates de magnésie et de baryte ne se combinent également pas.

En résumé, nous ne retiendrons dans l'action des oxydes métalliques sur l'oxyleucéine que ce fait, l'extrême facilité avec laquelle l'oxyleucéine se combine à l'oxyde de cuivre pour former des composés définis et stables, à l'exclusion des autres oxydes métalliques.

Action de l'acide nitreux sur l'oxyleucéine. — L'oxyleucéine dissoute dans l'eau est soumise à un courant prolongé d'acide nitreux. On neutralise la liqueur fortement acide par la baryte, et l'on fait cristalliser un grand nombre de fois par des évaporations successives. On élimine ainsi la presque totalité de l'azotate de baryte. On évapore à sec les dernières eaux mères qui ne fournissent plus de cristaux et l'on reprend par l'alcool, qui dissout la majeure partie du résidu. Le sel de baryte soluble dans l'alcool est traité par l'acide sulfurique, qui met en liberté un acide organique amorphe, jaunâtre, brunissant fortement quand on le chauffe à 100°. Cette masse amorphe, abandonnée à elle-même pendant un mois, présentait des indices de cristallisation. Son analyse donne les résultats suivants :

Matière.						
0,347	CO^2........	0,435	H^2O......	0,175		
0,138	Az mesuré...	$19^{cc},2$	$H = 748^{mm}$,	$t = 17°$.		

En centièmes :

		$C^8H^{15}(AzO)Az^2O^7$.
C..............	34,1	34,1
H..............	5,6	5,3
Az..............	15,8	14,9
O..............	»	45,7

Ces nombres conduisent très sensiblement à la formule $C^8H^{15}(AzO)Az^2O^7$, c'est-à-dire à celle de l'oxyleucéine, dans laquelle un atome d'hydrogène est remplacé par (AzO). L'excès d'azote trouvé provient de très faibles quantités d'acide azotique, qu'on ne peut complètement éliminer. Cette réaction de l'acide nitreux sur l'oxyleucéine prouve que la leucéine appartient à un groupement moléculaire différent de celui des leucines. Les leucines, soumises à un courant d'acide nitreux, donnent en effet de l'azote et des acides non azotés.

SUR LES UNITÉS ÉLECTRIQUES;

PAR M. MAURICE LÉVY.

Conférence faite à la Société d'Encouragement pour l'Industrie nationale, le samedi 4 mars 1882.

I. — PRÉLIMINAIRES.

§ 1. — *Objet de la théorie des unités.*

Messieurs, trois éléments interviennent dans tous les phénomènes physiques : l'espace, le temps et la matière.

Donc, trois unités joueront un rôle universel dans les

mesures physiques : les unités de longueur, de temps et de masse. On les a appelées *fondamentales*, tandis que toutes les autres unités sont appelées *dérivées*.

Ce n'est pas que les dernières ne puissent être choisies arbitrairement aussi bien que les premières. Mais en les prenant au hasard, outre qu'on fatiguerait la mémoire, on chargerait toutes les formules de coefficients arbitraires compliquant inutilement les calculs.

Le problème à résoudre est donc celui-ci :

Choisir les unités dérivées de façon à débarrasser les formules de tous coefficients *parasites*, c'est-à-dire de tous coefficients qui résulteraient uniquement de rapports compliqués entre les unités adoptées ; réduire, s'il se peut, tous ces coefficients à l'unité et ne conserver que ceux qui sont strictement nécessaires à la définition des quantités physiques qu'on veut évaluer.

Si l'on s'impose cette condition, il se trouve qu'à chaque sytème d'unités fondamentales ne répond qu'un système parfaitement déterminé d'unités dérivées, ou plus exactement un nombre fini de pareils systèmes.

En outre, les formules simplifiées qui en résultent sont telles qu'elles indiquent elles-mêmes, *à simple vue,* les unités dont on s'est servi pour les établir, de telle sorte que la mémoire n'a aucun effort à faire pour retenir ces unités ; les formules les rappelleraient, à tout instant, à qui les aurait oubliées.

§ 2. — *Forme normale d'une quantité ; unité normale.*

La forme simple sous laquelle se présente l'expression d'une quantité lorsqu'on l'a débarassée de tout coefficient parasite est ce que j'appellerai sa *forme normale*. L'unité correspondante à laquelle elle est alors rapportée, je l'appellerai son *unité normale*.

§ 3. — *Dimensions des quantités géométriques, cinématiques et mécaniques.*

Soient L, T, M une longueur, un intervalle de temps et une masse. Si la mesure d'une quantité physique peut se mettre sous la forme normale

$$(a) \qquad Q = L^{\alpha} T^{\beta} M^{\gamma},$$

nous dirons que cette quantité est de degré α en longueur, de degré β en temps, de degré γ en masse, ou que ses dimensions sont α, β, γ.

Cette forme, exempte de tout coefficient parasite, implique l'unité à laquelle est rapporté Q, puisque, pour $L = 1$, $T = 1$, $M = 1$, on a $Q = 1$; ce qui veut dire que l'unité à laquelle est rapporté Q est composée avec les trois unités de longueur, de temps et de masse, comme Q l'est avec la longueur L, le temps T et la masse M.

Donc, si l'on prend de nouvelles unités fondamentales respectivement λ, τ, μ fois plus grandes que les anciennes, la nouvelle unité à laquelle sera rapporté Q sera égale à l'ancienne multipliée par le produit $\lambda^{\alpha}\tau^{\beta}\mu^{\gamma}$, et par suite la mesure de Q, ou son rapport à l'unité, sera divisée par ce même produit.

Il résulte de là que ce qui est essentiel, c'est d'avoir les dimensions des diverses quantités physiques, puisque leurs unités normales s'ensuivent, ainsi que les changements que subissent ces unités, lorsqu'on vient à changer les trois unités fondamentales.

Je résume, dans le Tableau que je mets sous vos yeux, les dimensions des quantités géométriques, cinématiques et mécaniques.

DÉSIGNATION des quantités.	NOTATIONS.	DÉFINITION.	DIMENSIONS.	OBSERVATIONS.
		Géométrie.		
Longueur......	L	"	L	Fondamentale.
Surface........	S	"	L^2	
Volume.......	"	"	L^3	
		Cinématique.		
Temps.......	T	"	T	Fondamentale.
Vitesse.......	v	$v = \frac{L}{T}$	LT^{-1}	
Accélération....	j	$j = \frac{v' - v}{1}$	LT^{-2}	
		Mécanique.		
Masse.........	M	"	M	Fondamentale.
Force........	F	$F = Mj$	$LT^{-2}M$	
Travail.........	$\mathfrak{T}$	$\mathfrak{T} = FL$	$L^2T^{-2}M$	

Vitesse v. — Si l'on définit, comme on le fait généralement aujourd'hui, la vitesse d'un mobile, le rapport du chemin (longueur) qu'il décrit à l'intervalle de temps correspondant, on a par définition même :

1° Son expression normale

$$v = LT^{-1};$$

2° Ses dimensions et la définition de l'unité normale de vitesse, puisque, pour $L = 1$, $T = 1$, on a $v = 1$, ce qui veut dire que l'unité normale de vitesse est la vitesse du mobile qui décrit l'unité de longueur dans l'unité de temps.

Accélération j. — De même, si l'on définit l'accélération le rapport de l'accroissement $v' - v$ qu'éprouve la vitesse d'un mobile pendant l'intervalle de temps T, à cet inter-

valle de temps, la formule

$$j = \frac{v' - v}{T}$$

donnera la définition de l'unité normale d'accélération, puisque, pour $v' - v = 1$, $T = 1$, on a $j = 1$, ainsi que les dimensions d'une accélération, puisqu'on connaît celles du numérateur $v' - v$ qui est de degré 1 en longueur et de de degré — 1 en temps, de sorte qu'une accélération est de degré 1 en longueur et de degré — 2 en temps. Donc le changement des unités fondamentales indiqué plus haut diviserait la valeur numérique d'une accélération quelconque par le produit $\lambda\tau^{-2}$. C'est ainsi qu'en mètres-secondes, la gravité étant à Paris

$$g = 9,8088,$$

elle sera en centimètres-secondes $\left(\lambda = \frac{1}{100}, \tau = 1\right)$

$$g' = 100g = 980,88.$$

En mécanique, les trois unités fondamentales interviennent.

Force F. — On sait que le rapport $\frac{F}{j}$ d'une force F à l'accélération j qu'elle imprime à un point matériel est indépendant de la force et dépend seulement de la nature du point matériel. C'est ce rapport qu'on nomme la *masse du point*. Donc, par définition,

$$(b) \qquad \frac{F}{j} = M.$$

De là et des dimensions connues de j résultent celles de F.

De même, un travail est le produit d'une force F par une longueur L, d'où ses dimensions.

Si l'on prend pour la force agissante F le poids même P

du corps de masse M, l'accélération correspondante sera g, et la formule devient

$$\frac{P}{g} = M. \quad (b')$$

§ 4. — *Observation au sujet de la troisième unité fondamentale.*

En France, nous sommes habitués à prendre pour la troisième unité fondamentale l'unité de force : c'est le kilogramme, c'est-à-dire le poids d'un litre d'eau pesé dans le vide à la température de 4°,1, ou, plus exactement, l'action que la pesanteur exerce sur le kilogramme-étalon déposé aux archives nationales.

Mais on a reproché à cette unité que l'action de la pesanteur varie avec l'altitude et la latitude, de sorte que le kilogramme-étalon de Paris, transporté à Londres ou à Berlin, ou même à Versailles, ne pèserait plus exactement un kilogramme et qu'ainsi il faudrait un étalon de dimensions particulières en chaque lieu du globe.

L'unité de masse, au contraire, est invariable. Le poids P d'un corps varie avec le lieu ; mais l'accélération g que la pesanteur imprime au corps varie exactement dans le même rapport, de sorte que le rapport $\frac{P}{g} = M$ est immuable.

Cette observation a paru au Congrès assez fondée pour que, avec l'Association britannique et suivant les idées émises d'abord par Gauss, il adoptât, *au point de vue des recherches et des applications à l'électricité*, l'unité de masse comme troisième unité fondamentale.

On dira donc, à ce point de vue, non pas que le poids de notre kilogramme-étalon servira d'unité de force, ce qui ne serait vrai que pour Paris, mais que la masse de cet étalon sera prise pour l'unité de masse à laquelle on rapportera les masses des autres corps, ce qui sera vrai partout.

§ 5. — *Unité de force.*

Maintenant, l'unité de masse étant définie par notre étalon de kilogramme-masse ou tout autre, quelle sera l'unité de force correspondante?

L'équation (b), si l'on y fait $M = 1$, $j = 1$, donne $F = 1$, c'est-à-dire que l'unité de force est la force capable d'imprimer à l'étalon de masse une accélération 1. Mais il est bon de s'en former une idée moins abstraite.

Dès qu'on a choisi les unités fondamentales, la gravité g a une valeur numériquement définie en chaque lieu. Eh bien, je dis que l'unité de force est le poids, en un lieu quelconque, de la $\left(\frac{1}{g}\right)^{\text{ième}}$ partie de l'étalon de masse.

En effet, le poids total de l'unité ou étalon de masse lui imprimerait une accélération g; donc une force égale seulement à $\left(\frac{1}{g}\right)^{\text{ième}}$ de son poids lui imprimera une accélération g fois plus petite ou 1.

La pesée peut se faire en un lieu quelconque, le résultat sera toujours le même; car le poids total d'un corps change avec le lieu; mais la $\left(\frac{1}{g}\right)^{\text{ième}}$ partie de ce poids ou

$$P \times \frac{1}{g} = \frac{P}{g}$$

ne change pas.

II. — Sur le nombre de systèmes d'unités électriques admissibles.

§ 6.

L'unité principale de l'électro-statique est l'unité de quantité ou de masse électrique, de même que l'unité principale de l'électro-dynamique est l'unité d'intensité ou de courant.

L'intensité d'un courant est, comme on sait, proportionnelle à la quantité d'électricité qui traverse une section du circuit dans l'unité de temps, de sorte que, si q est la quantité d'électricité traversant une section dans le temps T, l'intensité I du courant est

$$I = \alpha \frac{q}{T}, \tag{1}$$

α étant un coefficient parasite qui dépend du choix des unités de quantité et de courant. Si l'on prenait pour unité de courant le courant qui écoule l'unité de quantité dans l'unité de temps, cela voudrait dire que, pour $T = 1$, $q = 1$, on aurait

$$I = 1,$$

d'où

$$\alpha = 1$$

et

$$I = \frac{q}{T}. \tag{1 bis}$$

Alors, des deux unités de quantité et de courant, une seule resterait arbitraire.

C'est généralement cette définition de l'unité de courant qu'on adopte et c'est elle que nous adopterons aussi; mais, provisoirement, laissons les deux unités de quantité et de courant indépendantes en conservant le coefficient arbitraire α.

L'unité de quantité se rattache aux trois unités de longueur, de temps et de force et, par suite, aux trois unités fondamentales par la loi de Coulomb, de même que l'unité de courant s'y rattache par les découvertes d'Ampère.

§ 7. — *Loi de Coulomb.*

Deux particules électriques exercent l'une sur l'autre une action répulsive ou attractive suivant qu'elles sont de

même nom ou de noms contraires; cette action varie proportionnellement aux deux masses agissantes et en raison inverse du carré de leur distance. Ainsi, si F est l'action qui s'exerce entre deux masses électriques q et q' placées à la distance r l'une de l'autre, on a

$$(2) \qquad F = f\frac{qq'}{r^2},$$

f étant un coefficient qui dépend du choix de l'unité de masse électrique ou de quantité ([1]).

L'idée la plus naturelle serait de faire disparaître ce coefficient parasite; il suffirait pour cela de prendre pour unité de quantité la quantité qui, placée à l'unité de distance d'une quantité identique, exercerait sur elle une répulsion égale à l'unité de force. Cela voudrait dire que, pour $q = q' = 1$, $r = 1$, on devrait avoir

$$F = 1;$$

il en résulterait

$$f = 1;$$

la formule se réduirait à

$$(2\ bis) \qquad F = \frac{qq'}{r^2}.$$

L'unité de masse électrique ainsi définie se nomme l'unité *électro-statique de quantité*. Ses dimensions sont parfaitement définies; car si, dans la dernière formule, on fait $q = q'$, $r = L$, il vient

$$q = F^{\frac{1}{2}}L,$$

et, à cause des dimensions connues de F :

$$q = M^{\frac{1}{2}}L^{\frac{3}{2}}T^{-1}.$$

([1]) Le mot *quantité* est mieux choisi que le mot *masse*, qui n'a pas ici le sens dynamique que nous lui avons attribué plus haut; on juge de la grandeur d'une masse électrique par celle de l'action attractive ou répulsive qu'elle exerce et non par le rapport de la force à l'accélération, comme pour la matière pondérable.

Mais laissons aussi provisoirement cette unité indéterminée en conservant le coefficient arbitraire f.

§ 8. — *Formule d'Ampère.*

Deux éléments linéaires ds et ds' appartenant à des courants d'intensité I et I' exercent l'un sur l'autre une action F définie par l'équation

$$(3) \qquad F = k\frac{II'\,ds\,ds'}{r^2}(2\cos\varepsilon - 3\cos\theta\cos\theta') \quad (^1),$$

où r est la longueur de la droite qui joint les milieux des éléments ds et ds'; θ, θ' sont les angles que font ces éléments prolongés dans le sens des courants avec la droite r; ε est l'angle qu'ils font entre eux; enfin k est un nouveau coefficient dépendant du choix de l'unité de courant.

L'idée naturelle serait encore de choisir cette unité de façon à réduire le coefficient k à l'unité.

Mais on voit que, dans les trois formules (1) (2) (3) entrent trois coefficients α, f et k, tandis que, les unités fondamentales (et, par suite, l'unité de force) une fois choisies, nous ne disposons que de deux unités : celle de quantité et celle de courant. Il est impossible, ne disposant que de deux unités, de les choisir de façon à faire disparaître trois coefficients; on ne pourra supprimer, c'est-à-dire réduire à l'unité, que deux d'entre eux, et alors le troisième aura une valeur déterminée. En d'autres termes, entre ces trois coefficients existe une relation nécessaire, de telle sorte que, deux d'entre eux étant choisis, la valeur du troisième s'ensuit.

La première chose que nous ayons à faire est de chercher cette relation.

---

(1) Cette formule pourrait être mise en doute, appliquée à deux éléments de courants; mais le potentiel entre deux courants fermés qu'on en déduit ne peut pas l'être et conduit, au point de vue de l'homogénéité, le seul que nous considérions ici, exactement aux mêmes résultats, comme cela est évident.

Or, si dans la formule de Coulomb on fait $q = q'$, on voit que $f\frac{q^2}{r^2}$ représente une force; d'autre part, dans la formule d'Ampère, la parenthèse composée de lignes trigonométriques est indépendante de tout choix d'unités; il en est de même du rapport $\frac{ds\,ds'}{r^2}$; donc kII', et par suite kI^2, représentent aussi une force.

Ainsi $f\frac{q^2}{r^2}$ et kI^2 sont des forces; donc leur rapport est un nombre indépendant de tout choix d'unités.

$$\frac{fq^2}{r^2 kI^2} = a_0,$$

a_0 étant un nombre sans dimensions; mais, en vertu de (1)

$$\frac{q^2}{I^2} = \frac{T^2}{\alpha^2},$$

d'où

$$\frac{fT^2}{k\alpha^2} = a_0 r^2 = L^2,$$

L étant une longueur; et

$$(4) \qquad \frac{f^{\frac{1}{2}}}{k^{\frac{1}{2}}\alpha} = \frac{L}{T} = \omega,$$

ω étant une vitesse.

Dès qu'on a choisi 1° les trois unités fondamentales; 2° les unités de quantité et de courant, les trois coefficients f, k, α sont déterminés; mais la dernière équation prouve que le rapport $\frac{f^{\frac{1}{2}}}{k^{\frac{1}{2}}\alpha}$ est déterminé dès que les unités de longueur et de temps le sont, c'est-à-dire que la vitesse ω a une grandeur parfaitement déterminée.

On comprend que cette vitesse bien définie, qui s'introduit ainsi, doive jouer un rôle dans la nature; l'expérience

prouve qu'elle est très voisine de la vitesse de la lumière et c'est cette intervention inopinée de la vitesse de la lumière dans les phénomènes électriques qui, avec les faits déjà constatés par Faraday, relatifs à la déviation, par l'aimantation, du plan de polarisation de la lumière dans les cristaux, a donné naissance à une science peu avancée encore, mais qui peut avoir un grand avenir : l'électro-optique, qui a pour objet d'étudier la lumière, l'électricité et le magnétisme comme des manifestations diverses d'un seul et même agent : l'éther.

Les expériences de Weber et de Kohlrausch ont donné pour la vitesse ω :

$\omega = 310740^{km}$ par seconde; des expériences plus récentes ne donnent qu'environ 298000^{km}.

On sait que la vitesse de la lumière est dans les environs de 300000^{k} par seconde. Le peu d'écart entre ces deux énormes chiffres, tirés de phénomènes en apparence aussi distincts que la lumière et l'électricité, ne paraît pas devoir être attribué à un pur hasard et doit avoir sa cause dans une origine commune des deux phénomènes; cette communauté d'origine est d'ailleurs confirmée par d'autres faits.

§ 9. — *Trois systèmes principaux d'unités électriques.*

La relation ci-dessus montre bien qu'on ne peut réduire à l'unité que deux des trois coefficients α, f, k. De là trois systèmes d'unités électriques répondant aux valeurs suivantes :

$$(5) \qquad 1^\circ\ f = 1, \quad k = 1, \quad \alpha = \frac{1}{\omega};$$

$$(5\ bis) \quad \begin{cases} 2^\circ\ \alpha = 1, \quad f = 1, \quad k = \frac{1}{\omega}, \\ 3^\circ\ \alpha = 1, \quad f = \omega^2, \quad k = 1. \end{cases}$$

§ 10. — *Unités électro-statiques et électro-magnétiques.*

On considérerait comme très incommode d'avoir à faire usage d'un coefficient α ou $\frac{1}{\alpha}$ pour passer de l'unité de quantité à l'unité de courant ou *vice versa;* aussi le système 1° n'est-il pas utilisé ; on n'emploie que les systèmes 2° et 3° qui répondent tous deux à $\alpha = 1$ et permettent de définir un courant la quantité même d'électricité qui traverse une section. On a ainsi dans les deux systèmes d'unités

$$(6) \qquad I = \frac{q}{T}.$$

Le système 2° donne lieu aux unités ou mesures *électro-statiques;* celui 3°, par une raison qui ressortira tout à l'heure, a pris le nom de système *électro-magnétique.*

Ainsi, si q et I sont évalués en unités électro-statiques on a, pour les formules de Coulomb et d'Ampère,

$$(7) \quad \begin{cases} F = \dfrac{qq'}{r^2}, \\ F = \dfrac{1}{\omega^2}\dfrac{II'\,ds\,ds'}{r^2}(2\cos\varepsilon - 3\cos\theta\cos\theta'); \end{cases}$$

si, au contraire, q et I sont évalués en unités électro-magnétiques, on a

$$(7\ bis) \quad \begin{cases} F = \omega^2\dfrac{qq'}{r^2}, \\ F = \dfrac{II'\,ds\,ds'}{r^2}(2\cos\varepsilon - 3\cos\theta\cos\theta'). \end{cases}$$

Nous avons déjà défini l'unité électro-statique de quantité; l'unité électro-magnétique serait la quantité qui, placée à l'unité de distance d'une quantité pareille, exercerait sur elle une action égale à ω^2 unités de force. La

définition en mesure électro-statique et électro-magnétique de l'unité de courant s'ensuit; mais il est plus simple de déduire les unités électro-magnétiques de courant et de quantité de la dernière des formules 7 *bis* et de celle (6), ce qui permet de les définir sans l'intervention du coefficient ω, de même que les unités électro-statiques se définissent sans le secours de ω par la première des formules (7) et celle (6).

§ 11. — *Unités électro-dynamiques.*

Si l'on ne s'impose pas la condition de réduire à l'unité deux des trois coefficients f, k, α, on peut constituer une infinité d'autres systèmes d'unités. Parmi ceux-ci, on doit signaler celui qui répond aux valeurs

$$\alpha = 1, \quad f = \frac{\omega^2}{2}, \quad k = \frac{1}{2}$$

parce que c'est ce coefficient $k = \frac{1}{2}$ qu'Ampère, par la marche de ses calculs et sans préoccupation des unités, a été amené à mettre dans sa formule. Ce système d'unités est le système des unités *électro-dynamiques ou d'Ampère.*

On voit que, pour passer de là au système des unités électro-magnétiques, on a simplement multiplié l'unité de courant d'Ampère par le facteur numérique $\sqrt{2}$, ce qui, en vertu de (1 *bis*), multiplie l'unité de quantité par le même facteur. Le système électro-magnétique est un peu plus commode et a introduit directement la vitesse de la lumière ω au lieu de $\frac{\omega}{\sqrt{2}}$.

§ 12. — *Formules applicables à tous les systèmes d'unités.*

Si on laisse indéterminés les coefficients f et k, on obtient des formules applicables à tous les systèmes; il suffira pour

passer à un système particulier (et nous ne nous occuperons désormais que des deux seuls systèmes usités, électro-statique et électro-magnétique) de remplacer ces coefficients par les valeurs (5 *bis*) répondant à ce système.

C'est dans ce sens que j'ai résumé dans le Tableau que je mets sous vos yeux les définitions, en unités quelconques, des principales quantités qu'on rencontre en électricité et en magnétisme.

Quelques brèves explications feront comprendre ce Tableau.

Au lieu d'y donner les dimensions des diverses quantités en longueur, temps et masse, nous les donnons en longueur, temps et force, parce que le résultat est à la fois plus immédiat et plus simple. On remarquera que (sauf dans l'énergie d'un système de conducteurs ou d'un système d'aimants qui représente du travail), la force, ou n'entre pas, ou entre par la puissance $\frac{1}{2}$; de sorte que, si l'on veut passer aux dimensions en longueur, temps et masse, il suffit, là où elle existe, de faire (§ 4) :

$$F^{\frac{1}{2}} = L^{\frac{1}{2}} T^{-1} M^{\frac{1}{2}}.$$

III. — Définition et dimensions des grandeurs électro-statiques.

§ 13. — *Champ électrique ou force électromotrice en un point.*

Concevons un système de corps électrisés ; la portion de l'espace dans laquelle se fait sentir leur action se nomme le *champ électrique* de ces corps; théoriquement, il s'étend jusqu'à l'infini. Supposons une particule électrique égale à l'unité d'électricité positive concentrée en un point P du champ électrique; la résultante des actions attractives ou répulsives que les différents corps électrisés exercent

sur elle se nomme l'*intensité du champ* au point P, ou encore la *force électromotrice en ce point*, qu'il ne faut pas confondre avec la force électromotrice d'un courant linéaire dont il sera parlé plus loin.

L'action d'une masse électrique q sur une masse $q' = 1$ placée à la distance L de la première est, d'après la loi de Coulomb,

$$\frac{fq}{L^2}.$$

Quelles que soient les masses q agissantes, la force électromotrice sera la résultante d'un certain nombre de forces ayant toutes des expressions analogues; donc les dimensions d'un champ électrique quelconque sont celles de l'expression ci-dessus, dimensions dès lors connues, puisqu'on connaît celles de q.

§ 14. — *Potentiel en un point d'un champ électrique.*

La particule électrique 1 supposée placée dans un champ électrique tend à obéir à la force qui la sollicite; elle est dans le même cas qu'un corps qu'on placerait dans un fleuve ou à la mer et qui serait entraîné par le courant, et il est vraisemblable que les choses se passent effectivement ainsi; l'effet de l'électrisation doit être de déterminer des vagues et des courants d'éther dans toute l'étendue du champ électrique et tout corps électrisé, placé dans cet océan éthéré, tend à obéir à l'impulsion qu'il reçoit de ces vagues et de ces courants. Si l'on essaye de déplacer le corps en sens contraire des courants qui le poussent, c'est-à-dire en sens contraire de la force électromotrice qu'il subit, on éprouve une résistance; il faut dépenser du travail. Si, au contraire, on le déplace dans le sens de cette force, on gagne du travail. On dit, dans ce dernier cas, qu'on dépense un travail négatif.

Ceci posé, on appelle *potentiel* en un point d'un champ électrique le travail positif ou négatif qu'il faut dépenser pour amener l'unité de masse électrique depuis un point I pris en dehors du champ (théoriquement depuis l'infini) jusqu'au point considéré.

Il résulte du principe de la conservation de l'énergie que ce travail est indépendant : 1° de la position du point I; 2° du chemin suivi pour aller de I au point considéré; qu'il ne dépend donc absolument que de la position de ce point lui-même, de telle sorte que le potentiel est une quantité parfaitement déterminée en chaque point d'un champ électrique.

En effet, s'il fallait dépenser plus de travail pour aller de I en P par un premier chemin que par un second, en retournant de P en I par le premier et revenant par le second, et cela indéfiniment, on créerait une quantité illimitée de travail sans dépense correspondante, ce qui serait la possibilité du mouvement perpétuel.

De là résulte aussi, qu'en partant non plus d'un même point I, mais de deux points I et I' pris en dehors du champ, pour arriver en P, on dépensera le même travail; car, par le chemin IP, on dépense le même travail que par le chemin II'P. Mais de I en I' on n'en dépense pas puisqu'on est en dehors du champ, c'est-à-dire dans une région où le point qu'on met en mouvement n'est soumis à aucune force, ce qui établit la proposition.

Supposons à présent qu'on amène de I en P non plus une masse 1, mais une masse q d'électricité; le travail dépensé sera Vq, V étant la valeur du potentiel au point P. Ainsi, le produit Vq représente du travail et, comme on peut toujours représenter du travail par le produit FL d'une force par une longueur, on a la relation $Vq = FL$ qui permet de trouver les dimensions de V, puisqu'on connait celles de F (§ 4) et celles de q.

Tableau des définitions et dimensions

DÉSIGNATION DES GRANDEURS. 1	NOTATIONS. 2	DÉFINITIONS. 3
		Électricité
Masse électrique ou quantité d'électricité...	q	$F = f\frac{qq'}{r^2}$
Champ électrique ou force électromotrice en un point..........	E_p	$E_p =$ résul. de $\frac{fq}{r^2}$
Potentiel électrique..............	V	$Vq = FL$
Capacité..............	C	$C = \frac{q}{V}$
Énergie d'un système de conducteurs.......	Π	$\Pi = \Sigma Vq$
		Électricité
Courant..............	I	$I = \frac{q}{T}$
Force électromotrice d'un courant..........	E	$E = \int E_p ds$
Résistance d'un circuit..............	R	$R = \frac{E}{I}$
Résistance en un point..............	K	$R = \int K\frac{ds}{S}$
		Magné
Masse ou pôle magétique..............	μ	$F = k'\frac{\mu\mu'}{r^2}$
Champ magnétique..............	E'_p	$E'_p =$ résult. de $\frac{k'\mu}{r^2}$
Potentiel magnétique..............	W	$W\mu = FL$
Énergie d'un système d'aimants..........	Π'	$\Pi' = \Sigma W\mu$
Moment magnétique..............	μL	μL

(1) Pour avoir les dimensions en longueur, temps et masse, il suffit de fair

(2) $\omega = \frac{L}{T}$ est sensiblement la vitesse de la lumière.

(3) Formule d'Ampère : $F = kII'\frac{ds\,ds'}{r^2}(2\cos\varepsilon - 3\cos\theta\cos\theta')$.

...es principales grandeurs électriques.

DIMENSIONS EN LONGUEUR, TEMPS ET FORCE (¹) ET EN MESURES			RAPPORTS
quelconques.	électrostatiques $f=1,\quad k=k'=\frac{1}{\omega^2}$ (²).	électromagnétiques $f=\omega^2,\quad k=k'=1$.	
4	5	6	7
...tatique.			
$F^{\frac12}Lf^{-\frac12}$	$F^{\frac12}L$	$F^{\frac12}L\omega^{-1}=F^{\frac12}T$	ω^{-1}
$F^{\frac12}L^{-1}f^{\frac12}$	$F^{\frac12}L^{-1}$	$F^{\frac12}L^{-1}\omega=F^{\frac12}T^{-1}$	ω
$F^{\frac12}f^{\frac12}$	$F^{\frac12}$	$F^{\frac12}\omega=F^{\frac12}LT^{-1}$	ω
Lf^{-1}	L	$L\omega^{-2}=L^{-1}T^2$	ω^{-2}
FL	FL	FL	1
...dynamique (¹).			
$F^{\frac12}LT^{-1}f^{-\frac12}$	$F^{\frac12}LT^{-1}$	$F^{\frac12}LT^{-1}\omega^{-1}=F^{\frac12}$	ω^{-1}
$F^{\frac12}f^{\frac12}$	$F^{\frac12}$	$F^{\frac12}\omega=F^{\frac12}LT^{-1}$	ω
$L^{-1}Tf$	$L^{-1}T$	$L^{-1}T\omega^2=LT^{-1}$	ω^2
Tf	T	$T\omega^2=L^2T^{-1}$	ω^2
...isme.			
$F^{\frac12}Lk'^{-\frac12}$	$F^{\frac12}L\omega=F^{\frac12}L^2T^{-1}$	$F^{\frac12}L$	ω^{-1}
$F^{\frac12}L^{-1}k'^{\frac12}$	$F^{\frac12}L^{-1}\omega^{-1}=F^{\frac12}T$	$F^{\frac12}L^{-1}$	ω
$F^{\frac12}k'^{\frac12}$	$F^{\frac12}\omega^{-1}=F^{\frac12}L^{-1}T$	$F^{\frac12}$	ω
FL	FL	FL	1
$F^{\frac12}L^2k'^{-\frac12}$	$F^{\frac12}L^2\omega=F^{\frac12}L^3T^{-1}$	$F^{\frac12}L^2$	ω^{-1}

$F^{\frac12}=L^{\frac12}T^{-1}M^{\frac12}$.

L'unité de potentiel que l'on pourrait, si on le voulait, tirer de la définition même que nous venons de donner du potentiel, sera d'ailleurs définie plus loin en même temps que celle de la force électromotrice d'un courant.

§ 15. — *Potentiel d'un conducteur en équilibre électrique.*

Supposons actuellement qu'on veuille amener une quantité 1 d'électricité d'un point A où le potentiel est V_a, en un point B où il est V_b; le travail à dépenser étant indépendant du chemin parcouru, nous pouvons supposer qu'on aille de A en I, puis de I en B; ce dernier parcours coûte un travail V_b; le premier coûte un travail égal et de signe contraire à celui qu'on dépenserait par aller de I en A, c'est-à-dire égal et de signe contraire à V_a; donc le travail dépensé, en définitive, pour porter l'unité d'électricité à travers un champ électrique de A en B est

$$V_b - V_a.$$

C'est l'excès positif ou négatif du potentiel au point d'arrivée sur sa valeur au point de départ.

Supposons que dans une portion de champ le potentiel soit partout le même. Alors on ne dépensera aucun travail pour déplacer une masse électrique, à l'intérieur de cette région ; donc la force électromotrice y est nulle, puisque c'est pour vaincre sa résistance qu'on dépense le travail; réciproquement, si la force électromotrice est nulle dans une partie d'un champ électrique, on n'a pas de travail à produire pour y déplacer une particule électrique, et, par suite, le potentiel y est constant.

C'est ce qui a lieu dans un conducteur en équilibre électrique. L'équilibre ne peut y exister que si la force électromotrice est nulle en tout point du conducteur; par suite, le potentiel est constant dans son intérieur et à sa

surface; sa valeur constante se nomme le potentiel du conducteur lui-même.

§ 16. — *Capacité d'un conducteur.*

Ainsi, un conducteur ou un système de conducteurs en équilibre électrique donnent lieu à un champ électrique; dans tout l'espace extérieur à ces corps le potentiel varie en général d'un point à un autre; mais à l'intérieur et à la surface de chaque conducteur il ne varie pas.

La valeur du potentiel en chaque point du champ, et par suite celle du potentiel de chaque corps, devient double si on double les charges électriques de tous les corps, c'est-à-dire si on superpose à la surface de ces corps deux couches d'électricité égales entre elles, triple si l'on en superpose trois, et ainsi de suite.

On appelle *capacité* d'un conducteur la charge C nécessaire pour le porter au potentiel 1. Si donc q est la charge nécessaire pour le porter au potentiel V, on aura

$$C = \frac{q}{V},$$

ce qui définit les dimensions et l'unité de capacité.

§ 17. — *Énergie d'un système de corps électrisés.*

On appelle énergie d'un système de corps électrisés le travail nécessaire pour les amener de l'infini à leurs positions actuelles. Il en résulte, en vertu du principe de la conservation de l'énergie, que, pour les amener d'une position où leur énergie a la valeur Π à de nouvelles positions où elle est Π', le travail à dépenser est $\Pi' - \Pi$ quel que soit le chemin parcouru.

Il résulte aussi de cette définition que l'énergie est du travail. Son expression, comme on le voit de suite par la

définition du potentiel, est

$$\Pi = \Sigma V q,$$

la somme des produits du potentiel V de chaque corps par la quantité totale d'électricité libre qui s'y trouve.

IV. — Définition et dimensions des grandeurs électrodynamiques.

Les principales quantités qu'on a à considérer en électrodynamique, sont : 1° l'intensité du courant, dont nous nous sommes déjà occupé ; 2° sa force électromotrice ; 3° sa résistance.

§ 18. — *Loi élémentaire de Ohm. — Résistance en un point d'un conducteur.*

Soient I l'intensité du courant dans un conducteur linéaire ; E_p la force électromotrice en un point du circuit, c'est-à-dire l'action totale exercée sur l'unité de masse d'électricité positive qui se trouverait en ce point du courant ; S la section du circuit en ce même point.

La loi de Ohm dit que la force électromotrice E_p est proportionnelle au courant $\frac{I}{S}$ rapporté à l'unité de surface, c'est-à-dire que

$$E_p = K \frac{I}{S}, \tag{8}$$

K étant une constante dépendant uniquement de la nature de la matière qui forme le circuit au point considéré et qu'on nomme la résistance de la matière en ce point.

§ 19. — *Loi intégrale de Ohm pour un circuit linéaire.*

Définissons la position d'un point d'un circuit linéaire par l'arc *s* qui le sépare d'un point particulier pris pour

origine, de sorte que E_p est une fonction de s; il en est de même de S et de K si la section du conducteur est variable et si le circuit *n*'est pas formé du même métal dans toute sa longueur; l'intensité du courant est, au contraire, la même dans toutes les sections. Si donc on multiplie les deux membres de l'équation précédente par ds et qu'on intègre dans toute la longueur du circuit, il vient

$$(9) \qquad \int E_p\, ds = I \int \frac{K\, ds}{S}.$$

C'est là l'expression véritable de la loi de Ohm telle qu'on l'applique généralement dans la pratique.

§ 20. — *Force électromotrice et résistance intégrale d'un circuit.*

Le premier membre se nomme la force électro-motrice totale du circuit; nous la désignerons par E; le coefficient de I dans le second membre se nomme la résistance totale du circuit; nous l'appellerons R, de sorte que

$$(10) \qquad E = \int E_p\, ds, \quad R = \int \frac{K\, ds}{S}.$$

Pour un circuit homogène de section constante et de longueur L, on a

$$(11) \qquad R = \frac{K}{S} \int ds = \frac{KL}{S}.$$

c'est-à-dire que la résistance d'un tel circuit est proportionnelle à sa longueur et inversement proportionnelle à sa section.

Mais quel que soit le conducteur, quelles que soient sa section, sa résistance et la force électromotrice en ses divers points, l'équation (9) subsiste et avec les notations indiquées devient

$$(12) \qquad E = RI$$

§ 21. — *Loi de Joule.*

La loi de Joule qu'on déduirait facilement de la loi de Ohm, et *vice versa*, dit que le travail produit dans chaque unité de temps, par un courant I dans un circuit de résistance R, est représenté par le produit RI^2, ou, en vertu de (12), par le produit EI de la force électromotrice totale du circuit par l'intensité du courant qu'elle fait naître. Donc, dans un temps T, le travail produit est EIT ou Eq, en désignant par q la quantité d'électricité qui traverse une section du courant dans le temps T.

Ainsi, le produit Eq de la force électromotrice d'un circuit par une quantité d'électricité est un travail; nous avons vu qu'il en est de même du produit Vq d'un potentiel par une quantité d'électricité. Donc : *un potentiel et la force électromotrice d'un circuit sont deux quantités de même nature, pouvant, par suite, être rapportées à une seule et même unité.*

C'est d'ailleurs aussi ce qui résulterait de la définition $E = \int E_p \, ds$ de la force électromotrice d'un courant, laquelle prouve que cette quantité a les mêmes dimensions que le produit de E_p par une longueur. Ce sont là aussi les dimensions d'un potentiel, ainsi que le prouve le Tableau.

L'unité de potentiel étant définie ainsi que l'unité de courant, l'équation (12) définit l'unité et les dimensions de la résistance R d'un circuit et, par suite, l'équation $R = \frac{KL}{S}$ définit l'unité et les dimensions de la résistance K en un point.

§ 22. — *Rapport des unités.*

Les colonnes 4, 5, 6 du Tableau donnent les dimensions des diverses quantités en longueur, temps et force, ce qui est beaucoup plus simple qu'en longueur, temps et masse.

Ainsi, pour la quantité de fluide électrique, en faisant $q = q', r = L$ dans la formule de Coulomb, on a $q = F^{\frac{1}{2}} L f^{-\frac{1}{2}}$, d'où, en mesure électro-statique $(f = 1)$: $q = F^{\frac{1}{2}} L$; en mesure électro-magnétique $\left(f = \omega^2 = \frac{L^2}{T^2}\right)$ $q = F^{\frac{1}{2}} L \omega^{-1} = F^{\frac{1}{2}} T$ et pour le rapport de la mesure électro-magnétique à la mesure électro-statique, $\frac{1}{\omega}$.

Donc, comme la mesure d'une quantité est en raison inverse de l'unité à laquelle elle est rapportée, on a

$$\omega = \frac{\text{Unité électro-magnétique de quantité}}{\text{Unité électro-statique de quantité.}}$$

On trouve les dimensions des autres grandeurs facilement de proche en proche par les formules de définition (col. 3).

La capacité et la résistance ne dépendent que des unités de longueur et de temps. La première, en mesure électro-statique, est une simple longueur. La capacité, en mesure électro-statique, d'un conducteur sphérique est son rayon, c'est-à-dire que, pour porter un conducteur sphérique au potentiel 1, il faut lui communiquer une quantité d'électricité numériquement représentée par son rayon.

En mesure électro-magnétique, une résistance est une vitesse, c'est-à-dire que, si on change les unités fondamentales, elle change comme une vitesse. C'est en ce sens qu'on dit une résistance exprimée en centimètres-secondes.

V. — Définition et dimensions des grandeurs magnétiques.

§ 23. — *Loi de Coulomb pour le magnétisme.*

Deux particules magnétiques μ et μ', comme deux particules électriques, se repoussent ou s'attirent, suivant

qu'elles sont de même nature ou de natures contraires; leur action est proportionnelle à leurs masses et en raison inverse du carré de leur distance, de sorte que, si r est leur distance, cette action est

$$F = k' \frac{\mu\mu'}{r^2},$$

k' étant, comme f, un coefficient parasite qui deviendra égal à 1, si l'on adopte pour unité de masse magnétique (ou, comme on dit parfois, de pôle magnétique, terme mieux approprié) la masse qui, placée à l'unité de distance d'une masse identique, exercerait, sur elle, une répulsion égale à l'unité de force. Alors la formule ci-dessus deviendrait

$$F = \frac{\mu\mu'}{r^2},$$

et les dimensions d'une masse ou d'un pôle magnétique s'obtiendraient en faisant $\mu = \mu'$, $r = L$, d'où

$$\mu = F^{\frac{1}{2}} L = M^{\frac{1}{2}} L^{\frac{3}{2}} T^{-1}$$

c'est-à-dire que ces dimensions seraient les mêmes que celles trouvées pour une quantité d'électricité en mesure électro-statique.

§ 24. — *Réflexions sur le choix de l'unité de pôle magnétique.*

Si l'on avait eu à constituer les unités magnétiques avant les découvertes d'OErstedt et d'Ampère, c'est cette unité qu'on eût choisie comme étant incontestablement la plus commode au point de vue du magnétisme considéré comme science spéciale et distincte. Mais aujourd'hui ce serait une faute très grave de créer des unités en envisageant séparément deux branches de la science aussi confondues que l'électricité et le magnétisme, au lieu de les viser dans

leur ensemble, parce qu'il faudrait ensuite rendre ces unités comparables à l'aide d'un coefficient analogue à l'équivalent mécanique de la chaleur; il faudrait recourir à ce coefficient toutes les fois qu'on aurait à comparer des phénomènes électro-dynamiques et des phénomènes magnétiques. — Or, la nécessité d'une telle comparaison s'impose dans toutes les applications industrielles de l'électricité; car, dans toutes, c'est un champ magnétique qu'on crée tantôt avec des aimants, tantôt avec des courants et presque toujours avec les deux réunis, c'est-à-dire, avec des courants et des noyaux de fer doux aimantés par ces courants mêmes.

Nous devons donc disposer de la constante k' de façon à éviter l'emploi de tout coefficient lorsqu'on a à mettre en parallèle les effets des courants et ceux des aimants.

Ce sont encore les découvertes d'Ampère qui permettent de résoudre ce problème.

§ 25. — *Loi d'Ampère sur l'électro-magnétisme.*

Ampère a montré qu'une petite aiguille aimantée produit exactement les mêmes effets magnétiques qu'un petit courant dont le plan serait perpendiculaire à l'aiguille, qui serait dirigée de droite à gauche pour un observateur placé suivant l'aiguille, les pieds au pôle Sud, la tête au pôle Nord, pourvu qu'entre le produit SI de l'intensité de ce courant par la surface de l'aire qu'il limite et le moment magnétique de l'aiguille, c'est-à-dire le produit μL de la quantité de fluide concentré en chacun de ses deux pôles par sa longueur L, existe la proportion

$$\mu L\sqrt{k'} = SI\sqrt{k}.$$

On vérifie du reste sans difficulté que les deux membres de cette égalité sont homogènes, quels que soient les coefficients k et k' des formules de Coulomb et d'Ampère;

car, en vertu de ces formules, chaque membre est homogène au produit $F^{\frac{1}{2}} L^2$ de la racine carrée d'une force par le carré d'une longueur.

Donc, si on veut faciliter le passage qui est à faire constamment des phénomènes électriques aux phénomènes magnétiques et *vice versa,* il convient de disposer de l'unité de fluide magnétique, de façon que le coefficient k' de la formule de Coulomb devienne égal, non pas à l'unité, mais au coefficient k de la formule d'Ampère, et alors, entre un aimant et le courant équivalent, on aura la relation débarrassée de tout coefficient parasite

$$\mu L = SI,$$

et c'est cette relation qui définit l'unité de pôle magnétique une fois l'unité de courant admise.

On aura donc, en résumé, en mesures électro-statiques :

$$f = 1, \quad k = k' = \frac{1}{\omega^2}$$

et en mesures électro-magnétiques

$$f = \omega^2, \quad k = k' = 1.$$

et ainsi se trouvent rattachées, dans ces deux systèmes de mesures, aux trois unités fondamentales, les grandeurs électriques et magnétiques à l'aide du coefficient unique et inévitable, si l'on veut avoir des unités fondamentales métriques et décimales, ω.

D'ailleurs, ce qui a été dit plus haut de la masse électrique, du potentiel électrique, du champ électrique, de l'énergie d'un système de conducteurs, s'applique exactement, en remplaçant le mot *électrique* par le mot *magnétique,* à la masse, au potentiel, au champ magnétique et à l'énergie d'un système d'aimants.

Les dimensions de ces diverses quantités ont la même forme, en remplaçant seulement la lettre f de la formule de Coulomb par la lettre k' ou son égale k, ce qui ne veut

pas dire que les dimensions soient les mêmes, puisque la constante k a, dans les deux systèmes de mesures, des dimensions autres que celles de la constante f, comme le montrent leurs expressions qui viennent d'être reproduites.

VI. — Unités fondamentales et pratiques.

§ 26. — *Unités fondamentales* C.G.S.

Par ce qui précède, les unités électro-statiques et électro-magnétiques relatives soit à l'électricité, soit au magnétisme ou à l'électro-magnétisme, ainsi que leurs rapports, se trouvent parfaitement définies dès qu'on a choisi trois unités fondamentales.

Il s'agissait donc en premier lieu, pour le Congrès, d'arrêter le choix de ces unités. Il a adopté, pour toutes les recherches *purement scientifiques* relatives à l'électricité, les unités fondamentales du système métrique décimal, telles qu'elles avaient été adoptées par l'Association britannique.

Unité de longueur : le centimètre.

Unité de temps : la seconde sexagésimale de temps moyen.

Unité de masse : la masse d'un centimètre cube d'eau à 4°,1, qu'on a appelée le *gramme-masse* (¹).

Toutes les unités dérivées de ce système se nomment les unités C.G.S (centimètre-gramme-seconde).

§ 27. — *Dyne ou unité* C.G.S *de force*.

L'unité C.G.S. de force se nomme la *dyne*. C'est, d'après la règle donnée au § 5, $\left(\frac{1}{g}\right)^{\text{ième}}$ du poids de 1^{cc}

(¹) Gauss, dans ses recherches sur le magnétisme, avait adopté les unités fondamentales : millimètre, milligramme-masse, seconde.

d'eau distillée à 4°,1, la pesée pouvant se faire n'importe en quel lieu.

Supposons-la faite à Paris. Alors le poids du centimètre cube d'eau est ce que nous appelons le *gramme-poids*, que j'appellerai simplement le *gramme*.

D'ailleurs, la gravité à Paris est, en centimètres-secondes, $g' = 100, g = 980,88$: donc

$$\text{dyne} = \frac{\text{gramme}}{980,88},$$

soit un peu plus d'un milligramme.

Une kilo-dyne ou 1000 dynes, ce serait un peu plus d'un gramme.

Une mégadyne ou 1 000 000 de dynes, ce serait un peu plus d'un kilogramme.

C'est donc la mégadyne qui aurait remplacé le kilogramme si, suivant une proposition présentée au Congrès, les unités C.G.S avaient été adoptées même en dehors de l'électricité. Mais, sur les observations d'un membre français, la proposition a été retirée, et en effet, on eût difficilement fait comprendre aux négociants qu'un Congrès d'électriciens eût qualité pour les obliger désormais à peser leurs denrées en mégadynes.

§ 28. — *Erg ou unité* C.G.S *de travail.*

L'unité C.G.S de travail se nomme l'*erg*. L'erg est la dyne-centimètre. Donc :

$$\text{erg} = \frac{\text{gramme-centimètre}}{980,88}$$
$$= \frac{\text{kilogrammètre}}{100000 \times 980,88} = \frac{\text{kilogrammètre}}{10^7 \times g},$$

g étant 9,8088, c'est-à-dire étant exprimé en mètres-secondes, soit à peu près $\frac{\text{kilogrammètre}}{10^8}$.

§ 29. — *Unités fondamentales pratiques adoptées dans les applications de l'électricité.*

Les unités fondamentales C.G.S seront employées, comme nous l'avons dit, dans les applications scientifiques de l'électricité; mais dans les applications industrielles elles donneraient des unités électriques beaucoup trop petites. On a alors, avec l'Association britannique, adopté, au point de vue des applications industrielles, les unités fondamentales suivantes :

Longueur : le quart du méridien terrestre, soit 10 millions de mètres ou 10^9 centimètres.

Temps : on conserve la seconde.

Masse : $\frac{1}{100}$ du gramme-masse.

Ainsi, pour passer des unités fondamentales C.G.S aux unités fondamentales pratiques relatives à l'électricité, il faut multiplier les premières respectivement par

$$\lambda = 10^9, \quad \tau = 1, \quad \mu = 10^{-11}.$$

§ 30. — *Unités pratiques de force et de travail.*

Les dimensions de la force et du travail étant respectivement (§ 3)

$$LT^{-2}M, \quad L^2T^{-2}M,$$

les unités pratiques de force et de travail seront

$$\lambda\tau^{-2}\mu \text{ dynes}, \quad \lambda^2\tau^{-2}\mu \text{ ergs}$$

ou

$$\frac{\text{dyne}}{100}, \quad 10^7 \text{ ergs},$$

ou (§ 28)

$$\frac{\text{gramme-poids}}{9808} \quad \text{et} \quad \frac{\text{kilogrammètre}}{g},$$

g étant exprimé en mètres. L'unité pratique de travail est donc sensiblement $\frac{\text{kilogrammètre}}{10}$ = hectogrammètre.

§ 31. — *Comment on aurait pu éviter l'introduction de la dyne et de l'erg.*

Tout en adoptant, comme troisième unité fondamentale, la masse, ce qui, au point de vue de l'étalon, est incontestablement plus naturel, on aurait pu maintenir, comme unité de force, le gramme-poids de Paris, qui est répandu partout, et comme unité de travail le gramme-centimètre, au lieu des nouvelles unités la dyne et l'erg, qui, dans les pays où l'on a adopté le système métrique français, n'entreront jamais dans les mœurs et ne seront jamais utilisées qu'en électricité; elles resteront dans le domaine de la science, alors qu'il y aurait eu le plus grand intérêt à ce que les unités électriques pussent un jour être enseignées, comme les autres unités métriques, dans les écoles primaires. Si l'électricité a l'avenir qu'on suppose, c'est à ce résultat qu'il eût fallu viser. Il eût suffi pour cela d'adopter, comme étalon de masse, la masse de $908^{cc},88$ d'eau distillée à $4^{\circ},1$. Alors l'unité de force en un lieu quelconque (§ 4) eût été le poids de $\frac{908,88}{g'}$ centimètres cubes d'eau, g' étant la gravité exprimée en centimètres-secondes, en ce lieu. Or :

1° A Paris, $g' = 908,88$; l'unité de poids eût donc été *partout le gramme-poids de Paris.*

2° Et en pratique, on aurait pu dire plus simplement que partout l'unité de poids est le gramme. C'eût été infiniment plus avantageux.

§ 32. — *Unités pratiques de l'électricité.*

Maintenant, des deux systèmes d'unités électriques, les systèmes électro-statique et électro-magnétique, lequel convient-il d'adopter? Au point de vue scientifique, c'est indifférent, puisqu'on passe de la mesure électro-statique d'une

quantité quelconque à sa mesure électro-magnétique, ou *vice versa*, en multipliant la première par un facteur connu ω ou $\frac{1}{\omega}$, ou ω^2, ou $\frac{1}{\omega^2}$ (col. 7.) Mais, au point de vue pratique, il convient d'adopter celle des deux mesures qui évite l'emploi de ce facteur pour les quantités les plus usuelles. Or, il est certain que, dans les applications de l'électricité, soit à l'éclairage, soit au transport de la force, soit à la télégraphie ou à la téléphonie, ce sont les effets électro-magnétiques qui sont toujours en jeu. Donc il est préférable de rendre égal à l'unité les facteurs k' et k relatifs au magnétisme et à l'électro-dynamique plutôt que le facteur f relatif à l'électro-statique. De cette façon, on évite l'introduction de tout coefficient dans les mesures magnétiques, telles que masse, moment, potentiel, énergie et champ magnétiques, dans le calcul des actions électromotrices ou électro-magnétiques des courants.

C'est pour ces motifs que le Congrès, d'accord avec l'Association britannique, a adopté, en principe, comme unités pratiques, les unités électro-magnétiques qui, d'ailleurs, étaient déjà usitées en France et dans plusieurs autres pays. Toutefois, en Allemagne, on a fait usage des mesures électro-statiques et, au Congrès, des hommes dont l'opinion est naturellement d'un grand poids, tels que M. Clausius et M. Wiedemann, ont soutenu la supériorité des unités électro-statiques, comme plus simples, plus naturelles, plus faciles à comprendre.

Mais le fait qu'il faut alors employer le facteur $\frac{1}{\omega^2}$ dans la formule d'Ampère et dans celle de Coulomb pour le magnétisme a déterminé le Congrès à donner la préférence aux unités anglaises.

§ 33. — *Étalon de résistance. — Ohm.*

Le Congrès a d'ailleurs adopté pour la pratique les unités fondamentales spécifiées plus haut.

L'unité électro-magnétique de résistance qui répond à ces unités fondamentales est parfaitement déterminée; elle a conservé le nom d'*ohm*, sous lequel elle a été désignée par l'Association britannique. Il fallait constituer un étalon aussi parfait et aussi inaltérable que possible de l'ohm, comme on a un étalon du mètre.

Les étalons construits par l'Association britannique sont formés d'un alliage de platine et argent. Le mercure a paru mieux approprié, parce qu'il est plus facile à obtenir pur et toujours semblable à lui-même et parce que sa résistance est moins sujette à varier avec le temps que celle des métaux solides.

Nous devons rappeler ici que c'est Pouillet qui, le premier, a fait usage du mercure comme étalon de résistance et qui avait proposé d'adopter pour cet étalon une colonne de mercure de 1^{mm} de diamètre et 1^{m} de longueur.

L'étalon Siemens, usité en Allemagne, ne diffère de celui de Pouillet que parce que la colonne de mercure a 1^{mmq} de section.

Le Congrès a décidé en principe que l'étalon serait, comme celui de Siemens, formé d'une colonne de mercure de 1^{mmq} de section; mais sa longueur ne peut pas être de 1^{m}; elle aura une valeur déterminée d'après sa définition et ses rapports avec les trois unités fondamentales adoptées pour la pratique.

Le Congrès a proposé, en principe, qu'une Commission internationale fût nommée à l'effet de déterminer, par des expériences précises, la valeur exacte de cette longueur. Des faits déjà connus, il résulte qu'elle sera comprise entre $1^{m},04$ et $1^{m},05$, c'est-à-dire que l'ohm est d'environ $\frac{1}{20}$ plus grand que l'étalon de Siemens.

Une fois l'ohm construit matériellement, on peut y rattacher la définition de toutes les autres unités, comme on rattache celles des unités du système métrique au mètre.

§ 34. — *Ampère.*

L'unité d'intensité a reçu du Congrès le nom d'*ampère* à la place de celui de *weber* qu'il portait précédemment.

Le travail $\mathfrak{T}$ exprimé en unités pratiques de travail, c'est-à-dire en $\frac{1^{\text{kgm}}}{g}$, fourni par seconde par un courant d'intensité I dans un circuit de résistance R, est

$$RI^2 = \mathfrak{T},$$

d'où pour

$$\mathfrak{T} = 1, \quad R = 1^{\text{ohm}},$$

on a

$$I = 1^{\text{ampère}}.$$

Ainsi 1 ampère est un courant qui produit un travail de $\frac{1^{\text{kgm}}}{g}$ par seconde (ou la chaleur équivalente) dans un circuit de 1 ohm de résistance.

§ 35. — *Volt.*

L'unité de force électromotrice ou de potentiel (nous avons vu que c'était la même) a reçu le nom de *volt*.

La loi d'ohm,

$$E = RI,$$

donne $E = 1^{\text{volt}}$ pour $I = 1^{\text{amp}}$, $R = 1^{\text{ohm}}$.

Ainsi, le volt est la force électromotrice nécessaire pour produire un ampère dans un circuit de 1 ohm.

C'est à peu près la force électromotrice d'un élément de pile Daniell. On pourrait constituer exactement aussi un étalon de volt.

§ 36. — *Coulomb.*

L'unité pratique de quantité d'électricité a reçu du Congrès le nom de *coulomb*. La formule

$$q = \mathrm{IT}$$

donne, pour $\mathrm{T} = 1^{\mathrm{s}}$, $\mathrm{I} = 1^{\mathrm{amp}}$, $q = 1^{\mathrm{coul}}$.

Ainsi, 1 coulomb est la quantité d'électricité qui s'écoule par seconde dans un courant de 1 ampère.

§ 37. — *Farad.*

L'unité de capacité a conservé le nom de *farad*. La formule

$$\mathrm{C} = \frac{q}{\mathrm{V}}$$

donne, pour $q = 1^{\mathrm{coul}}$, $\mathrm{V} = 1^{\mathrm{volt}}$, $\mathrm{C} = 1^{\mathrm{farad}}$.

1 farad est la capacité d'un condensateur qui, pour une charge de 1 coulomb, donne une force électromotrice de 1 volt, c'est-à-dire donnerait à peu près le potentiel d'un élément de pile Daniell.

On emploie plus souvent le microfarad, qui vaut un millionième de farad.

§ 38. — *Relations entre les unités* C.G.S *et les unités pratiques.*

Ayant défini les unités pratiques à l'aide d'un étalon, pour avoir leurs relations avec les unités C.G.S, il suffit d'observer que, pour passer des unités fondamentales C.G.S aux unités fondamentales pratiques, il faut multiplier les premières par

$$\lambda = 10^9, \quad \tau = 1, \quad \mu = 10^{-11},$$

et par suite, en désignant par φ la quantité par laquelle est multipliée la force, on aura (§ 4):

$$\varphi = \lambda\tau^{-1}\mu = 10^{-2},$$

d'où, par le tableau des dimensions, on trouve :

Ohm....	$\lambda\tau^{-1} = 10^9$	unités électromagnétiques C.G.S de résistance.
Ampère..	$\tau\varphi^{\frac{1}{2}} = 10^{-1}$	unités électromagnétiques C.G.S de courant.
Volt.....	$\varphi^{\frac{1}{2}}\lambda\tau^{-1} = 10^8$	unités électromagnétiques C.G.S de force électromotrice.
Coulomb.	$\varphi^{\frac{1}{2}} = 10^{-1}$	unités électromagnétiques C.G.S de quantité.
Farad ...	$\lambda^{-1}\tau^2 = 10^9$	unités électromagnétiques C.G.S de capacité.

qui permet de passer des unités pratiques aux unités électro-magnétiques C.G.S, et *vice versa*.

Il faut, d'autre part, multiplier par les inverses des facteurs de la colonne (7) pour passer des unités électromagnétiques C.G.S aux unités électrostatiques C.G.S.

On a ainsi toutes les relations entre les diverses unités.

SUR LA GALACTINE;

PAR M. A. MÜNTZ.

En examinant, au point de vue de la composition chimique, les organes des végétaux, on est frappé de l'abondance des substances non définies qu'on y rencontre. L'analyse quantitative des graines, des feuilles, des tiges,

des racines, employées à l'alimentation de l'homme ou des animaux domestiques, montre que la somme des corps déterminés comme espèces chimiques est loin d'atteindre le poids de la matière sur laquelle on a opéré et qu'il existe, par conséquent, en grande quantité, des substances qui échappent à notre investigation. Dans certains cas, la somme de ces substances dépasse le tiers du poids des parties sur lesquelles on a opéré.

Parmi ces substances, quelques-unes paraissent se rapprocher des hydrates de carbone et des corps pectiques; d'autres, plus riches en carbone, ont quelque analogie avec les tannins et les résines oxygénées. L'étude de ces corps, qui jouent un rôle comme éléments constitutifs des organes végétaux et comme substances alimentaires, présente un grand intérêt. A la suite de recherches sur l'alimentation, nous avons été amené à aborder ce sujet, et nous commençons par la description de la gomme galactique, que nous avons isolée, et que ses réactions très nettes permettent de regarder comme une espèce chimique définie. Cette gomme se trouve, en grande quantité, dans certaines graines, principalement dans celles des légumineuses.

Pour la préparer, on broie au moulin la graine de luzerne (*Medicago sativa*) et on la délaye dans cinq fois son poids d'eau contenant 3 pour 100 d'acétate neutre de plomb, en ayant soin d'agiter la masse de temps en temps. Après deux ou trois jours de digestion, on exprime la pâte glaireuse qui s'est formée et on laisse déposer le liquide recueilli. Après quelques heures de repos, on décante la partie claire et l'on y ajoute un petit excès d'acide oxalique en solution, pour précipiter le plomb et éliminer, en même temps, une certaine quantité de chaux qui paraît combinée à la gomme. On laisse de nouveau déposer pour décanter le liquide clair. Nous conseillons d'opérer par

décantation, parce que la filtration est lente. La liqueur, légèrement visqueuse, mais très limpide, qu'on a obtenue, est additionnée d'une fois et demie son volume d'alcool à 92°. Il se dépose immédiatement une masse filamenteuse blanche, qui reste attachée à la baguette avec laquelle on remue le liquide. On jette sur un linge, on exprime, on lave avec de l'eau fortement alcoolisée, après avoir émietté la matière, et on exprime de nouveau. On sèche à l'air, on dissout dans l'eau froide et l'on précipite une seconde fois par l'alcool.

Un autre mode de préparation consiste à traiter la farine de graine de luzerne par dix fois son poids d'eau, à exprimer après deux ou trois jours de digestion, en ajoutant au liquide obtenu, par petites portions, du sous-acétate de plomb en solution, aussi longtemps qu'une nouvelle addition donne un précipité coloré en jaune. A ce moment, on filtre et l'on ajoute à la liqueur filtrée du sous-acétate de plomb jusqu'à ce qu'il ne se forme plus de précipité. On obtient un caillot blanc qu'on exprime, qu'on lave à plusieurs reprises et qu'on décompose ensuite par un léger excès d'acide sulfurique étendu, après l'avoir délayé dans l'eau. Le liquide, filtré ou décanté, est précipité par l'alcool et traité comme précédemment. Ainsi préparée, la matière contient de petites quantité de sulfates de chaux.

Après la dessiccation, cette gomme se présente sous la forme de rognons parfaitement blancs, translucides, contenant généralement un peu de matière minérale, et quelquefois des traces de matières azotées ; elle se gonfle dans l'eau en se dissolvant lentement, à la manière de la gomme arabique. La solution est visqueuse, mais limpide ; elle ne précipite pas par l'acétate neutre de plomb, mais par les acétates basiques ; elle se comporte généralement, vis-à-vis des combinaisons métalliques, comme la gomme arabique.

Sa composition est celle des gommes :

	I ([1]).	II ([2]).	Théorie pour $C^{12}H^{10}O^{10}$.
Carbone............	44,54	44,30	44,44
Hydrogène..........	6,11	6,17	6,17
Oxygène (par différence).	49,35	49,53	49,39
	100,00	100,00	100,00

Elle est dextrogyre ; une solution aqueuse contenant, pour 100^{cc}, $1^{gr},84$ de gomme a donné, observée à la flamme du sodium, une déviation de $3^{\circ}6'$. Son pouvoir rotatoire, calculé à l'aide de la formule de M. Berthelot, est donc de $+ 84^{\circ},6$.

Elle donne naissance à de grandes quantités d'acide mucique, lorsqu'on l'attaque par l'acide azotique.

Traitée à la température de 100° par de l'eau contenant 2 pour 100 d'acide sulfurique, elle se transforme en une matière sucrée, douée d'un pouvoir rotatoire et capable de réduire la liqueur cupropotassique. Cette transforma-

---

([1]) Matière... $0^{gr},662$ =

	gr
Matière organique.......	0,547
Eau hygrométrique......	0,082
Matières minérales......	0,033

	gr			gr
Acide carbonique obtenu.	0,894	Carbone................		0,2437
		Pour 100 de mat. organ.		44,54
Eau obtenue............	0,383			
— Eau hygrométrique ...	0,082			
Eau dosant l'hydrogène..	0,301	Hydrogène.............		0,0334
		Pour 100 de mat. organ.		6,11

([2]) Matière... $0^{gr},630$ =

	gr
Matière organique......	0,5493
Eau hygrométrique.....	0,0727
Matières minérales.....	0,0080

	gr			gr
Acide carbonique obtenu.	0,892	Carbone................		0,2433
		Pour 100 de mat. organ.		44,29
Eau obtenue............	0,378			
— Eau hygrometrique....	0,727			
Eau dosant l'hydrogène..	0,3053	Hydrogène..............		0,0339
		Pour 100 de mat. organ.		6,17

tion s'opère avec lenteur. Une solution contenant, pour 100^{cc}, 5^{gr} de gomme et 2^{gr} d'acide sulfurique, chauffée à 100°, a donné :

Au bout de trois minutes, $0^{gr},76$ de glucose ; l'alcool précipite abondamment. Au bout de quinze minutes, $1^{gr},40$ de glucose ; l'alcool précipite moins abondamment. Au bout d'une heure, 2.41 de glucose ; plus de précipité par l'alcool. Au bout de trois heures vingt-cinq minutes, 3,31 de glucose ; plus de précipité par l'alcool.

La transformation en sucre est donc graduelle et paraît précédée de la production de corps intermédiaires.

En traitant la gomme dissoute par de l'acide sulfurique étendu, pendant cinq heures, à 100°, saturant par le carbonate de chaux et amenant à l'état sirupeux le produit de cette transformation, on ne tarde pas à obtenir des cristaux durs, brillants, qu'il est facile de purifier par l'expression et par des cristallisations répétées dans l'alcool ; il reste une partie sucrée incristallisable.

Les cristaux, peu solubles dans l'alcool froid, se dissolvent dans l'alcool bouillant, d'où ils se déposent sous la forme de croûtes cristallines. Leur saveur est faiblement sucrée ; ils sont très différents de l'arabinose, sucre que l'on obtient généralement en traitant les gommes par les acides étendus. Toutes leurs propriétés les rapprochent du galactose de M. Fudakowsky, que l'on obtient par le dédoublement du sucre de lait.

La comparaison avec le galactose, retiré du sucre de lait, a montré l'identité complète des deux produits. Les caractères de solubilité, les réactions chimiques (production d'acide mucique), les points de fusion sont les mêmes ; on a trouvé :

Galactose du sucre de lait, commencement de fusion, 161° ; fusion complète entre 161° et 163°. Sucre de la gomme, commencement de fusion, 161° ; fusion complète entre 161° et 163°.

Le point de fusion de l'arabinose est voisin de 143°.

Le pouvoir rotatoire, pris comparativement, dans les mêmes conditions de concentration et de température ([1]), a été identique pour les deux sucres; $4^{gr},24$ de galactose préparés avec le sucre de lait et préalablement séchés à 100°, ont été dissous dans l'eau et soumis à une ébullition de deux minutes. Le volume total a été amené à 52^{cc}. Observée au polarimètre, à la flamme du sodium, cette solution a donné une déviation de 13°,1. Vingt-quatre heures après, elle donnait une déviation de 13°.

Ce qui donne une moyenne de 13°,05. A l'aide de la formule de M. Berthelot, on obtient un pouvoir rotatoire de + 80,8.

On a pris également $4^{gr},24$ de sucre de la gomme galactique, séchés dans les mêmes conditions; on les a dissous à l'ébullition et amené le volume à 52^{cc}. La déviation a été de 13°,1. Après vingt-quatre heures, elle a été de 13°.

Ce qui donne encore une moyenne de 13°,05 et un pouvoir rotatoire de + 80,8.

Ce pouvoir rotatoire n'est stable, pour les deux sucres, qu'après un certain temps de dissolution, ou après une courte ébullition.

Pour le sucre de la gomme on a trouvé, en dissolvant 3^{gr} de matière dans 50^{cc} d'eau, à 16°, que le pouvoir rotatoire était, après un quart d'heure, de + 133; après vingt-quatre heures, il était devenu stable à + 80,0.

La gomme extraite de la graine de luzerne est donc une substance distincte, caractérisée par un pouvoir rotatoire dextrogyre élevé et par la propriété de donner, sous l'influence des acides étendus, les produits de dédoublement du sucre de lait : du galactose cristallisé et un glucose dif-

(1) On sait que ce pouvoir rotatoire varie avec la température et la concentration des liqueurs.

ficilement cristallisable. Nous proposons, en raison de cette dernière réaction, de lui donner le nom de *galactine* [1].

Cette gomme est abondamment répandue dans les produits végétaux. Les graines de légumineuses, plus spécialement celles qui ne contiennent pas d'amidon, en renferment de grandes quantités. On en a trouvé dans les graines de luzerne, de trèfle, de mélilot, de genêt, d'acacias, etc. Quant aux graines de légumineuses contenant de l'amidon, elles ont en général dans leur testa beaucoup de pectate de chaux.

Cette gomme paraît localisée dans le testa : 10gr de testa de graines de luzerne, contenant 14 pour 100 d'eau, ont donné 3gr,6 de gomme, c'est-à-dire 42 pour 100 du testa sec.

Elle est digérée par les animaux; cependant, en traitant la gomme dissoute, pendant seize heures, à 38°, par la salive humaine ou par le suc pancréatique du chien, on n'a pu obtenir aucune réduction de la liqueur cuivrique, indiquant une saccharification.

La propriété remarquable de ce corps, de donner naissance à du galactose, ne peut-elle pas permettre de le regarder comme faisant partie des matériaux dans lesquels les femelles des herbivores puisent les éléments du sucre de lait, sécrété par leurs organes de lactation, et dont l'origine est encore entourée de mystère? Le sucre de lait est peu abondant dans le règne végétal ; il n'a été signalé, jusqu'à présent, que dans le suc du sapotiller, par M. G. Bouchardat [2]. L'existence, dans des végétaux très répandus et employés à l'alimentation, de principes

---

(1) Par analogie avec les corps neutres analogues, tels que l'arabine, l'inuline, etc.

(2) *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. LXXIII, p. 462.

comme celui dont je viens de retracer les caractères essentiels, montre que les éléments du sucre de lait se trouvent abondamment à la disposition des herbivores.

L'ACIDE PHOSPHORIQUE DANS LES TERRES ARABLES DU NORD DE LA FRANCE;

Par M. LADUREAU,
Directeur de la Station agronomique du Nord.

Depuis de longues années, on dit et l'on écrit que l'emploi de l'acide phosphorique ou des phosphates dans les terres du Nord ne présente aucune utilité, que l'on ne voit pas la place où on les a employés, que les récoltes ne s'en ressentent en aucune manière, que les divers sols du Nord en renferment de telles quantités qu'il est tout à fait inutile d'en ajouter encore.

C'est M. Feneuille, pharmacien à Cambrai, qui a le premier reconnu, il y a quarante ans, que l'emploi des phosphates ne donnait lieu à aucun excédent de récolte; ses expériences ont été renouvelées par le savant regretté M. Kuhlmann, puis par M. Corenwinder, et enfin par nous-même dans un grand nombre de terres différentes de notre région. Soit que l'on employât les vieux noirs, les phosphates fossiles finement pulvérisés, ou même les superphosphates, le résultat était toujours le même, presque négatif.

En faisant l'analyse des sols expérimentés, on reconnaissait qu'ils renfermaient des quantités notables d'acide phosphorique sous forme de phosphates de chaux, de fer et d'alumine; dans beaucoup d'entre eux, on trouvait

même une partie de cet acide phosphorique soluble dans l'acide acétique.

La présence de ces quantités élevées d'acide phosphorique dans les terres du Nord doit être attribuée, en partie du moins, à l'emploi de doses considérables d'engrais humain liquide, dit engrais flamand, probablement parce que les cultivateurs flamands y ont eu recours depuis des temps immémoriaux. M. Corenwinder, analysant, il y a quelques années, les terres d'une localité voisine de Lille, Marcq-en-Barœul, où tous les cultivateurs fument leurs champs depuis des siècles avec les déjections liquides des habitants de Lille, y trouva une quantité très considérable de phosphates.

Il n'en est cependant pas de même dans tous les sols de notre fertile contrée, ainsi que va le montrer l'expérience dont nous allons rendre compte.

Quelques cultivateurs de notre région ayant remarqué ou appris que, par suite de la richesse naturelle du sol en phosphates, l'emploi de ces sels était sans utilité, et qu'ils pouvaient obtenir de belles et abondantes récoltes au moyen d'engrais purement azotés, tels que les sels ammoniacaux, les nitrates de soude et de potasse, les déchets de laine, cuirs torréfiés, sangs desséchés, etc., se sont livrés à ce mode de culture et ont ainsi à peu près dépouillé leur sol des provisions de phosphates qui s'y étaient accumulées depuis des siècles. C'est ce que nous avons été appelé à constater à diverses reprises depuis quelques années, à la suite de l'abus des engrais azotés dont nous venons de parler, abus consommé par les cultivateurs dans le but d'obtenir des rendements de 80 à 100000^{kg} de betteraves à l'hectare.

Nous avons reconnu récemment un autre mode d'épuisement du sol, qui jusqu'ici n'a jamais été signalé à notre connaissance, et qui doit l'être, afin de prévenir les consé-

quences fâcheuses qu'il entraîne forcément à sa suite. Voici en quoi il consiste :

Il y a dans le nord de la France un assez grand nombre de cultivateurs qui sont en même temps industriels et qui distillent soit les betteraves, soit la mélasse des sucreries, soit le maïs; ne sachant que faire des résidus liquides de leur industrie, connus sous le nom de *vinasses*, ils les envoient dans leurs champs, où ils les distribuent par l'irrigation. Ces vinasses renferment tout l'azote, les sels de potasse et les phosphates enlevés au sol par les betteraves, et leur emploi à larges doses, comme il est pratiqué dans le Nord surtout, permet d'obtenir tous les deux ou trois ans une belle récolte de betteraves. Or c'est pour cette culture que l'on emploie uniquement les engrais dans toute la région betteravière : le blé, le seigle, l'avoine, les fourrages cultivés après la betterave se contentent de ce que celle-ci a laissé de matières fertilisantes dans le sol, car on ne leur rend pas de nouvel engrais. Cela pourrait aller ainsi longtemps, si ces récoltes n'enlevaient pas au sol des quantités considérables de phosphates, qui sont exportés du domaine sous forme de blé, seigle, avoine, etc. Qu'arrive-t-il donc, si le cultivateur qui emploie ce mode de fumure néglige d'y adjoindre une quantité de phosphates correspondante à celle que ses autres récoltes ont enlevée à sa terre? Que celle-ci s'appauvrit un peu à la fois et finit par se dépouiller presque complètement, au moins dans les couches supérieures du sol, de sa provision de phosphates.

C'est le fait que nous avons observé chez M. H..., cultivateur et distillateur à Houplin (Nord), qui, depuis une vingtaine d'années, cultivait alternativement la betterave et le blé, au moyen d'irrigations pratiquées tous les deux ans sur la même terre, avec les vinasses de sa distillerie et une très petite quantité de fumier. Bien que ses récoltes de bet-

teraves fussent toujours satisfaisantes, ce cultivateur avait reconnu que le nombre d'hectolitres de blé qu'il récoltait à l'hectare diminuait progressivement, et il observait de plus la grande facilité à verser des céréales qu'il cultivait. M'ayant consulté sur cet état de choses, il ne fut pas difficile de lui en expliquer la cause, l'analyse de son sol nous ayant démontré qu'il renfermait en proportions très convenables tous les éléments de fertilité, sauf l'acide phosphorique, qui avait complètement disparu de la couche supérieure du sol jusqu'à 0m,35 de profondeur.

Voici cette analyse :

Humidité	16,45
Matières organiques, humus, sels volatils.	2,78
Argile, sable, sels minéraux fixes	80,77
	100,00

Azote ammoniacal	0,012	0,099
» organique	0,065	
» nitrique	0,022	
Potasse		0,035
Chaux		0,370
Magnésie		0,151
Alumine et oxyde de fer		3,259
Soude		0,084
Chlore		0,091
Acide sulfurique		traces
» phosphorique		néant

Nous avons donc conseillé à M. H... d'employer immédiatement, sur toute sa culture, des quantités élevées de phosphate de chaux soluble et insoluble ; depuis lors le rendement en blé devient satisfaisant, et les moissons échappent généralement à la verse qui les atteignait chaque année.

Il nous paraît utile d'insister sur ce point, et d'engager tous les propriétaires ou cultivateurs, chez lesquels cet accident se produit habituellement, à essayer sur leurs terres l'emploi des phosphates et superphosphates. Cela suffira, nous l'espérons, à les débarrasser de ce fléau.

Désirant voir quelle était l'utilité de l'acide phosphorique dans le sol, au point de vue de la culture de la betterave que nous étudions depuis quelques années, nous avons établi chez M. H..., dans une partie de son domaine qui n'avait pas encore reçu d'engrais phosphatés, un champ d'expériences dans lequel nous comparâmes l'emploi de deux phosphates fossiles de richesse différente, d'un superphosphate, et d'un mélange d'un superphosphate et de sulfate d'ammoniaque, avec une partie du champ n'ayant reçu aucun engrais afin de servir de base de comparaison.

Les phosphates fossiles étaient en poudre fine impalpable; ils furent répandus aussi uniformément que possible sur la parcelle d'expérimentation. La dose employée de chacun des engrais essayés correspondait à 100^{kg} d'acide phosphorique à l'hectare. Dans le dernier carré d'essai, on employa en outre 960^{kg} de sulfate d'ammoniaque, renfermant 20,80 pour 100 d'azote, soit 200^{kg} d'azote à l'hectare.

On trouvera dans le Tableau ci-après les résultats obtenus :

NUMÉROS d'ordre.	ENGRAIS EMPLOYÉ.	RICHESSE en acide phosphorique.	POIDS à l'hectare.	RENDEMENT en betteraves.	DENSITÉ du jus.	SUCRE par décilitre.	SELS.	COEFFICIENT salin.	SUCRE produit par hectare.
1.........	Rien.	»	kg »	kg 32400	° 5,1	10,16	0,95	10,6	kg 3292
2........	Phosphate des Ardennes.	34,8	280	33800	5,2	10,64	0,81	13,1	3596
3.........	Phosphate de Bourgogne.	29,5	340	33400	5,3	10,81	0,95	11,3	3610
4.........	Superphosphate.	13,5	750	44700	5,1	10,20	0,90	11,3	4559
5........	Phosphate et sulfate d'ammoniaque.	13,5	750	55400	4,8	9,47	0,87	10,8	5249

Ces résultats nous paraissent très intéressants. Ils nous montrent en effet que, si la betterave peut donner une récolte, faible il est vrai, mais ayant cependant quelque importance, dans un sol complètement privé d'acide phosphorique, elle éprouve un grand accroissement de poids lorsqu'on lui offre cet aliment dans un état où elle puisse facilement se l'assimiler, c'est-à-dire sous forme de superphosphates, qui renferment presque tout leur acide phosphorique à l'état soluble dans l'eau.

On voit dans le Tableau qui précède que les 100^{kg} d'acide phosphorique soluble en partie, fournis par le superphosphate, ont augmenté de 12300^{kg}, c'est-à-dire d'un bon tiers, le poids des betteraves récoltées à l'hectare.

Il est assez remarquable que la quantité d'acide phosphorique donnée sous forme de phosphate tribasique insoluble, quoique dans un état de division aussi grand que les moyens mécaniques le permettent, n'ait produit qu'une augmentation de 1000^{kg} et 1400^{kg} à l'hectare, augmentation presque insignifiante. Cela montre que, dans des terres neutres ou alcalines comme celles du Nord, l'emploi des noirs animaux et des phosphates fossiles ne peut produire que de très faibles résultats, tandis que les mêmes engrais employés dans les terres acides de la Bretagne et de la Vendée ont produit des merveilles.

Il faut donc que nous ayons recours aux superphosphates : on pourra objecter à cette assertion que l'acide phosphorique soluble des superphosphates, rencontrant dans le sol auquel on le mêle du carbonate de chaux, de l'alumine et de l'oxyde de fer, doit se transformer assez rapidement en phosphates insolubles de chaux, de fer et d'alumine : cela est exact; mais il n'en est pas moins vrai, et l'expérience le démontre, que l'état de division extrême où se trouve l'acide phosphorique ainsi précipité favorise singulièrement son absorption et son assimilation par les plantes.

Il convient de ne pas abandonner l'expérimentation que nous venons de décrire, sans faire remarquer l'effet extrêmement avantageux produit par l'emploi d'un sel azoté, le sulfate d'ammoniaque. Son adjonction au superphosphate a augmenté la récolte de 11 000^{kg} environ, ce qui démontre l'utilité des engrais azotés en mélange avec les phosphates dans la culture de la plante saccharifère.

Le but que nous avons poursuivi en publiant ces résultats est d'appeler l'attention des cultivateurs et des hommes de science qui les guident de leurs conseils sur l'épuisement de certaines terres produit par l'emploi répété et exclusif d'engrais incomplets, sur la nécessité de rendre au sol tous les éléments essentiels à la végétation qu'on lui enlève par les récoltes, et enfin sur le rôle et l'utilité de l'emploi des phosphates dans les grandes cultures industrielles du nord de la France, malgré l'opinion généralement accréditée, que ces engrais y sont employés en pure perte.

ADDITION ET CORRECTIONS

A LA NOTE SUR LES FORMES CRISTALLOGRAPHIQUES ET SUR LA RÉUNION DE LA VAUQUELINITE ET DE LA LAXMANNITE;

PAR MM. DE KOKSCHAROW ET DES CLOIZEAUX.

Depuis l'impression de cette Note dans le numéro de mars, tome XXV, p. 421, des *Annales de Chimie et de Physique*, M. Damour s'est assuré que les croûtes mamelonnées ou terreuses, d'un vert serin, associées à la crocoïse sur des grès quartzeux que l'on a trouvés à Cogonhas do Campo (Brésil), constituent aussi un chromophosphate de plomb et cuivre ou une Laxmannite amorphe.

Une vérification des calculs a fait voir que deux erreurs de lecture dans les logarithmes avaient faussé le nombre

de minutes de quelques incidences (p. 426), et qu'il fallait les rectifier de la manière suivante :

	Lisez.	Au lieu de :
px adj........	148° 50′	148° 45′
py adj........	109° 44′	109° 54′
xx adj........	151° 56′	151° 52′
ma adj........	131° 14′	131° 28′
mx adj........	158° 41′	158° 44′
ym adj........	115° 16′	115° 6′
ym antér......	64° 44′	64° 54′
ym ant. adj....	110° 42′	110° 58′

SUR LA COMBUSTION DES DIAMANTS DU CAP;

PAR M. H.-E. ROSCOE.

Traduit par M. HALPHEN.

Il y a maintenant plus de quarante ans que MM. Dumas et Stas publiaient leurs recherches classiques sur le véritable poids atomique du carbone obtenu par la combustion du graphite et du diamant ([1]).

Depuis ce temps aucune observation sérieuse sur la combustion du diamant n'avait été publiée. La découverte des mines de diamant de l'Afrique du Sud ouvrant une source complètement nouvelle de cette pierre précieuse, il a paru intéressant de s'assurer dans quelle mesure les résultats de la combustion des diamants de cette source se trouveraient concorder ou non avec ceux que donnaient les pierres du Brésil.

Dans ces expériences, on s'est strictement conformé aux précautions prises par MM. Dumas et Stas.

Les expériences préliminaires faites avec le graphite ont confirmé l'assertion des chimistes précités, que des tubes contenant de la potasse caustique fondue ou de la soude ne

([1]) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. I, p. 5.

suffisent pas à retenir la totalité de l'acide carbonique qui, n'étant pas absorbé, s'échappe des boules de Liebig qui contiennent une dissolution de potasse caustique : on eut donc recours à des tubes en U contenant de la pierre ponce purifiée, imbibée de potasse caustique. Par ce moyen, on trouva que tout l'acide carbonique était absorbé, et on employa ces tubes dans toutes les expériences.

L'oxygène fut recueilli sur une dissolution de soude caustique et purifié dans des tubes contenant de la pierre ponce imbibée de potasse caustique, puis dans des tubes contenant de la pierre ponce et de l'acide sulfurique concentré, et enfin dans un tube en U taré contenant les mêmes matières et qui dans aucun cas ne changea de poids.

L'appareil qui servit à peser le produit de la combustion était disposé de la manière suivante : 1° un tube en U taré contenant de la pierre ponce et de l'acide sulfurique; 2° deux séries de tubes de Liebig (forme Geissler) contenant une dissolution de potasse; 3° trois tubes en U contenant de la pierre ponce imbibée d'une solution de potasse caustique; enfin 4° deux petits tubes en U contenant de la pierre ponce et de l'acide sulfurique. Ces deux derniers tubes ont toujours été pesés séparément, et le dernier n'a accusé de changement de poids dans aucune des expériences.

La combustion des diamants a été faite dans une nacelle de platine tarée, placée dans un tube de porcelaine de Berlin vernie, dont la première partie contenait de l'oxyde de cuivre en granules. Ce tube était chauffé dans un fourneau à charbon de bois.

La cendre du diamant a été pesée et déduite dans chaque cas du poids originel du diamant.

Tous les joints ont été attachés avec soin et couverts extérieurement de paraffine aux points de jonction des tubes. Les pesées ont été faites par la méthode des oscillations, au moyen d'une balance sensible et éprouvée, par Oertling. Les diamants employés étaient des pierres brutes des mines de Kimberley de l'Afrique du Sud; dans toutes

les expériences ils ont été bouillis dans l'acide, et chauffés avant la combustion.

Ce qui suit peut servir d'exemple pour les détails de chaque expérience.

N° 1. — Combustion de six diamants jaune clair.

(*a*) *Diamant brûlé.*

Poids de la nacelle de platine et des diamants..	4,2533
» et des cendres...	2,9713
Poids de diamant brûlé....................	1,2820

(*b*) *Acide carbonique formé.*

(1) Poids des boules à potasse après..........	73,2087
» avant.........	69,4131
	3,7956
(2) Premier tube en U après...............	45,4292
» avant..............	44,5381
	0,8911
(3) Second tube en U après................	30,2559
» avant................	30,2481
	0,0078
(4) Troisième tube en U, pas de changement de poids.	
(5) Tube à acide sulfurique après...........	34,3561
» avant...........	34,3500
	0,0061
Total de l'acide carbonique...	4,7066

(*c*) *Eau formée.*

Poids des tubes à acide sulfurique après......	36,6346
» avant.....	36,6343
Eau formée.....	0,0003

La table suivante donne les résultats obtenus dans six expériences. Dans les cinq premières, on s'est servi de diamants du Cap de diverses provenances, indiquées en bas; tandis que dans l'expérience n° 6 on a brûlé la substance noire connue sous le nom de *carbonado*.

Numéros de l'expérience.	Poids de diamant.	Accroissement de poids du tube à acide sulfurique.	des boules à potasse.	du premier tube en U.	du deuxième tube en U.	du troisième tube en U.	du tube à acide sulfurique.	Total. CO^2.	H^2O.
1. ...	1,2820	0,0003	3,7956	0,8911	0,0078	rien	0,0061	4,7006	0,0003
2.....	1,1254	0,0050	4,1158	rien	rien	rien	0,0087	4,1245	0,0050
3.....	1,5287	0,0011	5,5594	0,0317	0,0002	rien	0,0137	5,6050	0,0011
4.....	0,7112	0,0008	2,5773	0,0203	rien	rien	0,0094	2,6070	0,0008
5.....	1,3842	0,0009	4,4307	0,5957	rien	rien	0,0501	5,0765	0,0009
6.....	0,4091	0,0055	1,4446	0,0263	0,0123	rien	0,0146	1,4978	0,0055
	6,4406							23,6114	

Numéros.

1... Six petites pierres transparentes de couleur jaune pâle.
2... Huit petites pierres foncées.
3... Une grande pierre foncée.
4... Quatre pierres foncées.
5... Quatre pierres sans couleur.
6... Carbonado noir.

Numéros de l'expérience.	Charbon brûlé.	Acide carbonique.
1..........	1,2820	4,7006
2..........	1,1254	4,1245
3..........	1.5287	5.6050
4..........	0,7112	2,6070
5..........	1,3842	5,0765
6..........	0,4091	1,4978

L'oxygène étant 15,96, ces expériences donnent les nombres suivants comme poids atomique du carbone.

Numéros.	
1........................	11,970
2........................	11,978
3........................	11,970
4........................	11,976
5........................	11,966 (1)
6........................	11,995
Moyenne........	11,9757

Il est intéressant de comparer ces chiffres avec ceux qui ont été trouvés par MM. Dumas et Stas en 1840.

Ces expérimentateurs obtinrent les résultats suivants (o = 15,96) :

(1) En déduisant du poids de carbone l'hydrogène trouvé dans le cas du n° 6, on obtient le nombre 11,970.

Expériences.	
1	11,957
2	11,967
3	11,987
4	11,971
5	11,972
Moyenne	11,9708

A l'exception de la sixième expérience, faite avec la substance noire et amorphe connue sous le nom de *carbonado,* la quantité d'hydrogène obtenue en eau constitue une très petite fraction du poids du diamant, qui en moyenne n'excède pas $\frac{1}{7000}$.

Il est très probable que ceci est dû à l'humidité des appareils.

Note. — M. Dumas, après avoir donné communication de ces résultats à l'Académie, fait remarquer que, d'après eux, si on représente l'oxygène par 16, le carbone l'est à son tour par 12,002, c'est-à-dire par un nombre entier, à $\frac{1}{6000}$ près.

DOSAGE VOLUMÉTRIQUE DU CUIVRE ET DU PLOMB;

PAR M. PAUL CASAMAJOR.

Dans ces procédés de dosage, le cuivre et le plomb sont précipités de leurs dissolutions alcalines au moyen d'une dissolution titrée de sulfure de sodium. Ce réactif fut employé par Pelouze pour le dosage volumétrique du cuivre dans un procédé publié dans les *Annales de Chimie et de Physique,* il y a une trentaine d'années. Le cuivre était dissous dans un grand excès d'ammoniaque, et l'on obtenait une dissolution d'un bleu intense, à laquelle on ajoutait une dissolution titrée de sulfure de sodium jusqu'à disparition complète de la teinte bleue. Pour titrer le sul-

fure de sodium, on dissolvait 1gr de cuivre pur dans l'acide azotique, et l'on ajoutait de 40cc à 50cc d'ammoniaque concentrée. La dissolution ammoniacale, placée dans un ballon, était maintenue à l'ébullition et on ajoutait le sulfure de sodium, en laissant déposer de temps en temps, et en ajoutant de l'ammoniaque, jusqu'à ce que le liquide fût décoloré.

La dissolution de sulfure de sodium se conserve longtemps sans altération dans des flacons bien bouchés.

J'ai souvent employé ce procédé de dosage et j'ai toujours trouvé que la fin de la réaction est très difficile à saisir, parce que la coloration brune due au sulfure de cuivre empêche de voir la couleur bleue de la dissolution, quand celle-ci diminue d'intensité vers la fin. Longtemps après que la couleur bleue n'est plus visible, une addition de sulfure alcalin produit un trouble sensible, même quand la dissolution ne contient pas d'autre métal que le cuivre.

Au lieu d'employer un excès d'ammoniaque, j'obtiens une dissolution alcaline de cuivre en dissolvant un tartrate alcalin dans la soude caustique. Ce liquide est le même qui, ajouté à une dissolution de sulfate de cuivre, constitue la liqueur de Fehling. On le prépare en dissolvant 173gr de sel de Seignette dans 480cc de dissolution de soude caustique ayant un poids spécifique de 1,14, et en ajoutant assez d'eau pour faire un litre de dissolution. On se sert de cette liqueur alcaline en en versant dans une capsule de porcelaine, contenant une dissolution de cuivre, une quantité légèrement en excès de celle qu'il faut pour dissoudre entièrement le cuivre. On chauffe ensuite la capsule de porcelaine presque à l'ébullition; après quoi l'on ajoute graduellement le sulfure de sodium jusqu'à ce que l'addition d'une goutte ne produise plus de trouble.

Dans cette manière de procéder, on ne fait aucun cas de la disparition de la couleur bleue. Le nuage brun noir qui suit l'addition du sulfure alcalin pendant qu'il reste du

cuivre en dissolution est le seul guide. Quand on verse d'abord le sulfure de sodium dans la liqueur cuprique, il se produit un précipité brun noir d'une coloration intense.

Aussitôt que ce précipité se forme, on agite fortement le liquide dans la capsule de porcelaine avec une baguette de verre. Par le fait de cette agitation énergique, le sulfure de cuivre s'agglomère en grumeaux qui se déposent au fond de la capsule, en laissant le liquide au-dessus bien clair et presque incolore. Si, après un repos d'une minute, le liquide ne s'est pas suffisamment éclairci, on recommence à agiter vigoureusement jusqu'à ce qu'on obtienne l'effet voulu. Le trouble que produit une goutte du sulfure alcalin indique toujours s'il faut ajouter le réactif en quantité considérable ou bien goutte à goutte. Vers la fin, le nuage brun produit par une goutte est d'une coloration faible, ce qui indique qu'il faut ajouter le sulfure de sodium très lentement. Au commencement, au contraire, la coloration brune est très intense et on n'attend pas que le liquide s'éclaircisse entièrement par l'agitation avant d'ajouter de nouveau le réactif. Quand on arrive vers la fin, on laisse éclaircir complètement le liquide dans la capsule avant d'ajouter une nouvelle goutte de réactif. Chaque fois qu'on agite fortement le liquide dans la capsule, le sulfure de cuivre se forme en caillots qui se déposent au fond, et les parois de la capsule restent entièrement libres du précipité formé. Sur cette surface blanche bien propre, on peut apercevoir le moindre nuage formé par le sulfure de sodium. Une dissolution de cuivre, ne contenant que 1^{gr} de ce métal dans 30000^{cc} de liquide, montre ensuite un nuage brun, quand on ajoute une goutte du réactif.

On peut appliquer le même procédé du dosage volumétrique du plomb. Le sulfate de plomb se dissout facilement dans la dissolution de tartrate alcalin. Le sulfure de plomb se précipite absolument comme le sulfure de cuivre. Il

s'agglomère tout aussi facilement en grumeaux cailleboteux, et la fin de la réaction est tout aussi nette.

Les résultats obtenus avec les deux métaux sont très satisfaisants et très concordants. Dans le procédé de Pelouze, le précipité de sulfure de cuivre contenait toujours une certaine quantité d'oxysulfure, due à la présence de l'ammoniaque.

Le sulfate de plomb étant insoluble dans l'alcool d'à peu près 60 pour 100, on peut toujours séparer le plomb des métaux qui l'accompagnent à l'état de sulfate, qu'on fera ensuite dissoudre dans le tartrate alcalin pour le précipiter à l'état de sulfure de plomb. On pourra aussi précipiter l'acide sulfurique à l'état de sulfate de plomb et le doser par ce procédé. D'autres acides, qui donnent avec le plomb des sels insolubles, pourront aussi se doser de la même façon.

La facilité avec laquelle ces dissolutions s'éclaircissent par l'agitation fait que l'opération ne dure que quelques minutes, et l'on pourra appliquer ce procédé au dosage d'autres métaux qui pourront former des précipités cailleboteux avec le sulfure de sodium.

Comme le chlorure d'argent s'agglomère en caillots, absolument de la même façon que les sulfures de cuivre et de plomb, j'ai essayé d'observer sur le fond d'une capsule le nuage produit quand on ajoute une goutte de dissolution de chlorure de sodium à une d'azotate d'argent. Ce nuage se voit très distinctement, même quand il reste très peu d'argent en dissolution, quand on a agité fortement le liquide dans la capsule, et quand cette capsule a un fond noir. On peut se servir ou bien d'une capsule plate en verre noir, ou bien on peut noircir avec le noir de fumée le dessous d'une capsule en verre transparent. La meilleure température pour l'agglomération du chlorure d'argent par l'agitation est à peu près 65° C.

RECHERCHES SUR LA PROPORTION DE L'ACIDE CARBONIQUE DANS L'AIR;

PAR M. J. REISET.

Les Traités de Chimie qui se succèdent reproduisent à peu près textuellement la déclaration suivante, devenue classique et, pour ainsi dire, officielle : *L'air atmosphérique contient une petite quantité d'acide carbonique variant ordinairement entre 4 et 6 dix-millièmes, en volume.*

Ainsi s'exprimait Regnault, en 1859, dans son *Cours de Chimie* (t. Ier, p. 140). Cette même formule se retrouve dans le *Dictionnaire* publié en 1874, t. Ier, p. 85, par M. Wurtz; enfin, plus récemment, dans un *Traité de Chimie générale*, M. Schützenberger admet que « la dose d'acide carbonique dans l'air est variable, suivant que les causes productrices de ce gaz agissent plus ou moins énergiquement. *Dans l'air des campagnes, elle est d'environ 4 à 5 dix-millièmes* » (t. Ier, 462).

Voilà ce que l'on publie encore en 1880; cependant, sans citer de nouvelles expériences, l'auteur paraît vouloir abandonner et laisser oublier le chiffre de 6 dix-millièmes, qu'il trouve, peut-être, un peu trop élevé.

En consultant [1] les travaux les plus précis qui ont contribué à faire adopter, dans l'enseignement, ces résultats numériques, on s'étonne de constater des variations brusques dans les proportions de l'acide carbonique atmosphérique; on trouve que, dans les mêmes conditions

---

[1] THENARD. *Traité de Chimie*, 6e édition, t. I, p. 212. — THÉODORE DE SAUSSURE. *Bibliothèque universelle*, t. I, p. 124; 1816. *Annales de Chimie et de Physique*, t. II, p. 199; t. III, p. 170. — BRUNNER, *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. III, p. 305; 1841. — BOUSSINGAULT, *Annales de Chimie et de Physique*, 3e serie, t. X, p. 456 et 470; 1844.

météorologiques, à quelques heures de distance, les chiffres sont souvent doublés. Il semble même que ces variations inexplicables donnent le droit de mettre en doute la correction des méthodes et l'exactitude absolue des résultats publiés.

De nouvelles recherches pouvaient être utilement entreprises sur ce sujet intéressant, et, après avoir étudié une disposition d'appareils qui permet d'aborder la solution du problème en rase campagne, loin des habitations, j'ai eu l'honneur de présenter à l'Académie (le 19 mai 1879) la première partie de ces recherches, commencées dès le mois de juin 1872.

Un attrait particulier m'a encouragé en poursuivant ce long travail, parfois pénible et monotone : ma pensée se reportait aux admirables phénomènes de végétation ou de combustion et aux grands résultats produits par les quelques *dix-millièmes* d'acide carbonique répandus dans notre atmosphère.

Appliqués à l'analyse de l'air, les procédés eudiométriques les plus perfectionnés permettent de doser très exactement les *millièmes;* mais, afin d'obtenir la solution du problème plus délicat qui se présentait, on ne pouvait songer à mettre en usage ces mêmes procédés, devenus alors insuffisants.

Pour déterminer avec précision les *dix-millièmes* que nous recherchons et rendre les erreurs d'observation moins sensibles, il paraît tout d'abord nécessaire d'opérer sur un volume d'air assez grand.

J'ai donc fait construire deux aspirateurs d'une contenance de 600^{lit} environ ; chacun de ces aspirateurs, en forte tôle galvanisée et pourvu de bons robinets en bronze pour le service, est solidement installé sur un bâti convenable, avec brancards pour atteler un cheval ; des roues supportent ce train mobile, de manière à faciliter le transport dans les champs, dans les bois ou au milieu des récoltes. Une

petite cabane couverte suit l'aspirateur; dans ce laboratoire en plein vent, on dispose les appareils qui doivent servir à absorber, en même temps, l'eau et l'acide carbonique, contenus dans un volume d'air très exactement mesuré.

La *Pl. I*, gravée hors texte, donne une idée générale de cette installation.

La vapeur d'eau est recueillie et pesée dans un tube en U contenant des fragments de pierre ponce imbibée d'acide sulfurique concentré.

Pour doser l'acide carbonique, j'ai adopté la méthode volumétrique basée sur l'emploi de liqueurs titrées.

Quand on dirige un volume connu d'air, plus ou moins chargé d'acide carbonique, dans une solution aqueuse de baryte préalablement saturée de carbonate, on peut admettre que le carbonate de baryte formé et précipité à l'état insoluble représente exactement la totalité de l'acide carbonique contenu dans ce volume d'air. En prenant les précautions nécessaires, l'absorption de ce gaz est en effet complète. La capacité de saturation de l'eau de baryte, avant et après l'expérience, est déterminée par un acide titré. Le poids de la baryte éliminée, à l'état de carbonate insoluble et séparé par le repos, se trouve ainsi très rapidement précisé. Un calcul des plus simples donne l'équivalent d'acide carbonique pour le poids d'acide titré employé. En opérant avec l'acide sulfurique convenablement étendu, ce procédé m'a donné les meilleurs résultats.

Avant d'adopter définitivement cette méthode pour mes recherches, j'ai fait de nombreux essais préliminaires, et j'ai dû employer comme contrôle la méthode qui consiste à prendre le poids de tubes absorbants, aptes à retenir l'eau et l'acide carbonique; elle était d'ailleurs, pour ainsi dire, consacrée par d'importants travaux.

Ces tubes, contenant des fragments de pierre ponce im-

bibée d'acide sulfurique concentré ou d'une dissolution de potasse, étaient pesés avant et après l'écoulement du volume d'air, dans l'aspirateur.

En opérant ainsi, je trouvais pour les proportions de l'acide carbonique dans l'air des nombres variables, s'éloignant de ceux fournis par le procédé volumétrique, et très notablement plus élevés.

De nouveaux essais furent donc poursuivis, surtout en vue d'étudier l'action de l'air sur la pierre ponce rendue alcaline : bientôt on reconnut que, dans un très grand nombre de cas, les tubes contenant des fragments de pierre ponce calcinée avec de l'acide sulfurique, puis imbibée d'une dissolution de potasse caustique, peuvent augmenter de poids, alors qu'ils sont soumis à l'épreuve d'un courant d'air absolument sec et privé d'acide carbonique. Dans les conditions où se faisaient ces expériences de vérification, l'augmentation de poids des tubes absorbants atteignait les *centigrammes ;* ainsi s'expliquent les anomalies et les différences que nous constations.

Mes observations se trouvent confirmées par celles de Fresenius. Dans son *Traité d'Analyse,* en parlant du dosage de l'acide carbonique de l'air par la méthode des pesées, il conseille d'abandonner la pierre ponce imbibée de potasse, parce que, comme Hlasiwetz l'a montré (*Chem. Centralb.*, 1856), *la lessive de potasse n'absorbe pas seulement l'acide carbonique, mais aussi de l'oxygène ;* il ajoute : *du reste, H. Rose l'avait déjà signalé.*

Cependant l'usage de la pierre ponce dans les laboratoires reste si généralement répandu que j'ai cru utile d'insister sur les circonstances où se produit l'augmentation de poids d'un tube, chargé avec de la ponce imbibée d'acide sulfurique ou de lessive de potasse, quand l'air qui le traverse a été desséché et privé d'acide carbonique.

Des expériences spéciales m'autorisent à penser que les oxydes métalliques (manganèse ou fer) contenus dans la

ponce, produit d'origine volcanique et de composition variable, absorbent de notables proportions d'oxygène, en passant au *maximum* sous l'influence de la potasse et même de l'acide sulfurique; mais je n'ai pu saisir aucun phénomène de *nitrification* ou de *suroxydation* directe des alcalis.

La pesée exacte de plusieurs tubes ou appareils volumineux exposés à l'air pendant des journées ou des nuits entières présentait aussi de sérieuses difficultés. Dans notre contrée, au voisinage de la mer, les étoffes, le papier et le verre, lui-même, sont imprégnés d'eau.

Pour obtenir, autant que possible, pendant les pesées même déplacement d'air, mêmes conditions de chaleur ou d'humidité, on employait, pour équilibrer les tubes ou appareils mis en expérience, des tubes ou appareils semblables. Ils étaient conservés pendant plusieurs heures dans une cage vitrée, avec des vases à large surface contenant de l'acide sulfurique concentré, mais, malgré ces précautions, on avait beaucoup de peine à garantir l'exactitude absolue de ces pesées.

En dosant l'acide carbonique par le procédé volumétrique et les liqueurs titrées, j'évitais les causes d'erreur qui viennent d'être mentionnées.

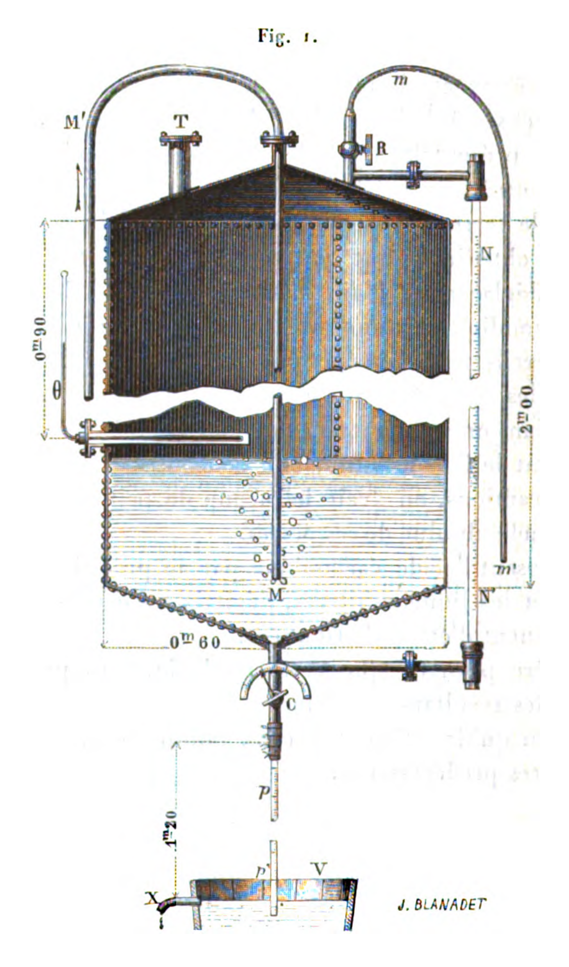
J'espère prouver que cette méthode, très précise, a fourni des résultats numériques dignes de confiance, encore bien qu'ils diffèrent de ceux publiés par nos savants et illustres prédécesseurs.

Avant de parler des appareils adoptés pour absorber l'acide carbonique, il paraît utile de donner une description complète et détaillée du grand *aspirateur* de 600^{lit}, déjà mentionné sommairement.

Figure et coupe de l'aspirateur. — Le cylindre, de 2^{m} de hauteur sur 0^{m},60 de diamètre, est formé par de fortes tôles galvanisées, assemblées et rivées comme celles des chaudières à vapeur ou des gazomètres.

Le vase est terminé, en haut et en bas, par deux surfaces coniques ; vers le milieu se trouve soudée une bague épaisse, en tôle, permettant de placer le cylindre sur un

Fig. 1.



bâti en bois de chêne, avec plate-forme, pour le service.

Un tube de Mariotte MM', en cuivre, mis en communication avec les barboteurs et les tubes absorbants, amène en M l'air *aspiré*.

T, large tubulure qui reçoit le tuyau, en caoutchouc et toile, conduisant l'eau pour remplir l'aspirateur; cette eau, fournie par une pompe foulante, traverse plusieurs diaphragmes de toile métallique pour éviter l'introduction de débris organiques pouvant obstruer le *robinet à cadran* C, qui règle l'écoulement de l'eau pendant l'expérience;

pp', tube en cristal de 15^{mm} de diamètre et de $1^{m},20$ de longueur, fortement relié, par un caoutchouc, avec le robinet d'écoulement; ce tube plonge de $0^{m},05$ dans l'eau que contient le vase V et peut indiquer, à la fin de l'expérience, la pression de l'air recueilli dans l'aspirateur;

V, vase en bois recevant l'eau de l'écoulement qui se déverse en X par un tube de plomb;

θ, thermomètre à mercure, présentant un long réservoir, contenu dans un manchon métallique percé de trous;

mm', tube en plomb mettant en communication le manomètre à mercure et la partie supérieure de l'aspirateur par le robinet R, ouvert à la fin de l'expérience;

NN', tube de niveau d'eau en verre divisé.

Dans son *Cours de Chimie* (t. Ier, p. 138), Regnault a décrit avec beaucoup de clarté le fonctionnement d'un *aspirateur* dans lequel l'air pénètre sans pression. J'ai dû modifier un peu cet appareil, afin d'obtenir une circulation régulière, quand sont interposés des tubes et des boules chargés de liquides; dans ce cas, l'air qui remplit l'aspirateur a une force élastique notablement plus faible que l'air extérieur; la différence de pression peut varier entre 20^{mm} et 30^{mm} de mercure. Pour éviter la rentrée de l'air extérieur dans l'aspirateur par le robinet à cadran, qui règle l'écoulement de l'eau, la douille de ce robinet est liée avec un tube de verre de $1^{m},20$ de longueur, plongeant de quelques centimètres dans un vase rempli d'eau. Comme nous venons de l'indiquer, ce tube doit avoir un diamètre

minimum de 12^{mm} à 15^{mm}. Avec un orifice d'écoulement plus étroit, on voyait se produire un phénomène de *trompe ;* des bulles d'air, amenées en M par le tube de Mariotte, se trouvaient entraînées par un courant trop rapide; elles se succédaient sans interruption et venaient éclater à la surface de l'eau, contenue dans le vase en bois V.

Au moment où se termine l'expérience, quand l'aspirateur est *complètement vidé,* la mesure de l'eau soulevée dans le tube de verre pp' peut indiquer la pression de l'air recueilli; d'autre part, le manomètre à mercure, mis en communication avec la partie supérieure de l'aspirateur par le robinet R et le tube mm', permet de déterminer encore plus exactement cette pression.

En agissant aux deux extrémités opposées de l'appareil, les deux manomètres donnent des indications qui se contrôlent; en divisant par 13,6, densité du mercure, le nombre de millimètres d'eau soulevée dans le tube pp', on obtient en millimètres de mercure les données du manomètre à eau. Les différences trouvées n'atteignent ordinairement que les dixièmes de millimètre, en mercure.

On observe en même temps le baromètre, et enfin le thermomètre θ, dont le réservoir est placé au centre même de l'aspirateur.

Le volume d'air analysé est ramené à zéro, à l'état sec et à 760 par le calcul de la formule

$$V_0 = \frac{V(H_0 - F - p)}{(1 + 0,00367.\theta)\,760}.$$

V, capacité de l'aspirateur connue par le jaugeage ;
H_0, indication du baromètre, réduit à zéro ;
p, » du manomètre, en millimètres de mercure;
θ, » du thermomètre ;
F, force élastique de la vapeur d'eau, à la température θ.

Ces diverses corrections nécessitent des calculs longs et

compliqués; mais on ne peut les négliger, à moins de commettre sciemment des erreurs très graves sur le volume de l'air analysé.

En jetant les yeux sur les résultats numériques consignés dans les Tableaux joints à ce Mémoire, il est facile de voir que, pour une moyenne de 37 expériences, de la série 3, en 1880, le volume de l'aspirateur n° 2 : 590858^{cc}, se trouve réduit à 513717^{cc}, après corrections faites.

La diminution du volume effectif est donc de 13 pour 100 en moyenne, en tenant compte des conditions de pression, de température et de saturation.

Jaugeage de l'aspirateur. — Pour déterminer très exactement la capacité de l'*aspirateur*, on a employé un grand ballon, en cristal, pouvant contenir environ 25^{lit} d'eau et portant deux tubulures; sur le col de la tubulure supérieure se trouvait gravé un trait horizontal servant de repère; une garniture de cuivre, avec robinet, était mastiquée sur la tubulure inférieure et permettait de faire écouler rapidement l'eau contenue entre le trait horizontal et l'orifice du robinet; cette eau fut pesée avec soin par fractions de 4500^{gr}, et, après plusieurs jaugeages très concordants, on a admis que le grand ballon de jauge contenait 25794^{cc},7.

Ce ballon, supporté sur un trépied, est placé sous le robinet C de l'aspirateur, entièrement rempli d'eau. On fait alors couler cette eau dans le ballon, par charges successives, jusqu'au repère horizontal, gravé sur le col de la tubulure; puis, le robinet de l'aspirateur étant fermé, on vide complètement le ballon en ouvrant le robinet de la tubulure inférieure. Le ballon vidé est de nouveau rempli avec l'eau de l'aspirateur jusqu'à l'affleurement, et ces mêmes opérations sont continuées jusqu'à ce que l'aspirateur soit vidé et bien égoutté. On trouve ainsi que le ballon de jauge a été rempli entièrement un certain nombre de fois ($n \times 25794^{cc},7$) et si dans la dernière opération

il ne se remplit pas complètement, on pèse l'eau qu'il renferme.

On voit que la capacité V de l'aspirateur est alors facilement calculée.

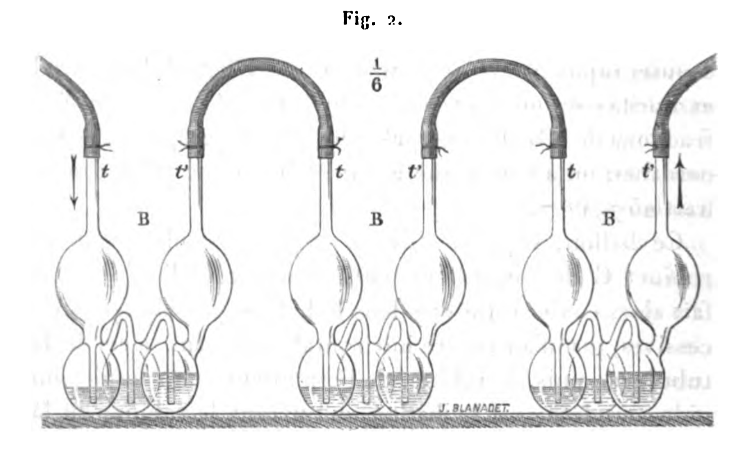
Plusieurs jaugeages d'un même vase, contenant 590858^{cc}, donnent des nombres qui ne diffèrent entre eux que de 40^{cc} à 50^{cc}.

DESCRIPTION DES APPAREILS ADOPTÉS POUR ABSORBER L'ACIDE CARBONIQUE.

Barboteurs à boules. — 100^{cc} cubes d'eau de baryte sont distribués dans un grand barboteur en verre, à trois boules.

Ainsi que le montre la figure ci-jointe, trois barboteurs semblables sont réunis en batterie. La disposition des *flèches* indique la direction du courant.

Fig. 2.



Dès que l'aspirateur fonctionne, l'air, divisé en petites bulles par les tubes plongeurs, traverse successivement les neuf boules, contenant ensemble 300^{cc} d'eau de baryte : aucune trace d'acide carbonique n'échappe au liquide absorbant ; on peut constater que les deux dernières boules

conservent ordinairement une limpidité complète après un débit de 600^{lit} d'air, en douze heures.

Quand l'expérience est terminée, on réunit avec soin l'eau de baryte des trois barboteurs dans un flacon; le carbonate se dépose rapidement, et, après quarante-huit heures, on prélève avec une pipette spéciale la plus grande partie du liquide, très limpide, qui est ainsi séparé du précipité.

Cette eau de baryte doit être analysée sans avoir été filtrée, car j'ai reconnu que le papier fixe dans son tissu une notable quantité de baryte; en employant la filtration pour séparer le carbonate, le dosage devient inexact (1).

---

(1) INFLUENCE DE LA MATIÈRE DU PAPIER SUR L'EAU DE BARYTE.

Expérience A. — Dans un flacon à large ouverture, bouché à l'émeri, contenant 300^{cc} d'eau de baryte filtrée et parfaitement limpide, on a introduit du papier blanc à filtrer, employé au laboratoire; la surface de 0^{m},15 sur 0^{m},20 était celle d'un filtre ordinaire, de moyenne grandeur.

Le titre de la solution barytique avait été pris immédiatement avant l'introduction du papier.

On avait trouvé que 25^{cc} de cette eau de baryte saturaient exactement 72^{cc},8 d'acide sulfurique *décime*.

Environ un quart d'heure après l'action du papier complètement immergé dans le liquide, on prend de nouveau le titre de l'eau de baryte :

	Acide décime.
	cc
25^{cc} eau de baryte saturent	68,7
Deuxième essai, dix minutes après :	
25^{cc} eau de baryte saturent	67,5
Troisième essai, dix minutes après :	
25^{cc} eau de baryte saturent	65,9
Le titre, au commencement, était de	72,8
La différence est de	6,9

Cette proportion d'acide correspond à un poids de 0^{gr},064 de baryte, BaO.

Après une demi-heure de contact avec le papier, la solution barytique a donc perdu 0^{gr},257 BaO par 100^{cc}; soit 0^{gr},772 pour le volume total de 300^{cc}.

La solution contenait 27^{gr},16 BaO, par litre.

On voit que par la *capillarité* de ses fibres ou par une *action chimique* à

Ces quelques lignes suffisent à résumer l'ensemble du procédé suivi ; mais nous devons examiner successivement les précautions à prendre dans ces trois opérations distinctes :

1° Mesurer l'eau de baryte et la distribuer dans le barboteur à boules ;

2° Après l'expérience, recueillir l'eau de baryte mélangée de carbonate ;

3° Séparer l'eau de baryte limpide du carbonate précipité.

La *fig.* 4 représente l'installation très simple qui permet de mesurer et de distribuer l'eau de baryte dans le barboteur B, en évitant, autant que possible, l'action de l'acide carbonique de l'air.

P est une pompe à air, *aspirante* par le robinet *a*, *foulante* par le robinet *f*.
C, tube de caoutchouc épais, mais très souple, de 1^m de long ;
T, T', tubes remplis de fragments de pierre ponce imbibée de potasse ;

---

déterminer, le papier employé pour filtrer *épuise* et *appauvrit* très notablement l'eau de baryte, en fixant cette base.

Deux autres expériences *B* et *C* ont été faites avec de l'eau de baryte plus étendue : la fixation de la baryte par le papier devient moins sensible.

Expérience B. — Un filtre de $0^{lit},5$, papier Laurent, est plongé dans 300^{cc} d'eau de baryte.

	Acide décime.
25^{cc} de cette eau de baryte saturaient.....	$53^{cc},8$

Après dix minutes de contact :

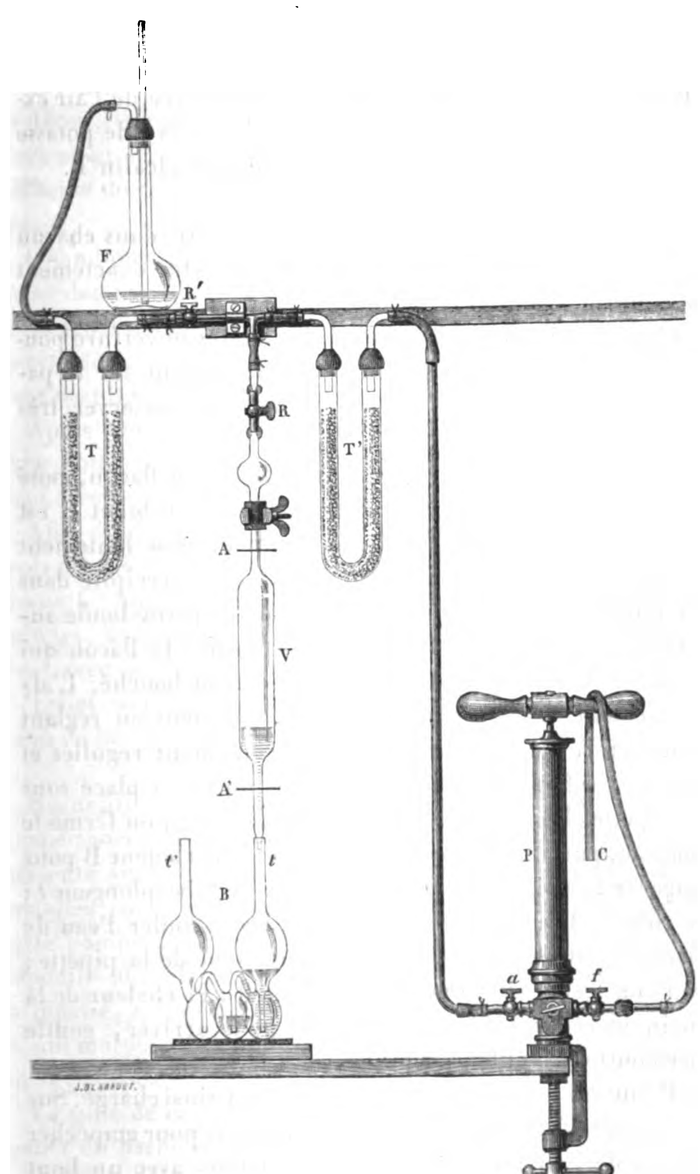
25^{cc} BaO saturent........................	$51^{cc},6$

On retrouve ce même titre après vingt minutes et après vingt-quatre heures.

Expérience C. — On introduit du papier blanc à filtrer en morceaux : surface, $0^m,25$ sur $0^m,25$ dans 300^{cc} d'eau de baryte, dont le titre est reconnu à $53^{cc},8$, acide décime.

Après dix minutes de contact, le titre de saturation tombe à 52^{cc} et se maintient à ce chiffre, même après vingt-quatre heures.

Fig. 3.



R, robinet en communication avec une pipette de verre V, contenant exactement 100^{cc}, entre les affleurements A et A'.

R', robinet permettant d'interrompre l'arrivée de l'air extérieur, qui traverse une couche de lessive de potasse dans la fiole F, avant d'atteindre le tube alcalin T.

Voici comment on procède pour introduire, dans chacun des trois barboteurs, 100^{cc} d'eau de baryte, exactement mesurés.

Dans un flacon de 600^{gr} environ, à large ouverture pouvant être bien bouchée, on filtre rapidement sur le papier 0^{lit},50 d'eau de baryte qui doit se conserver très limpide.

La pipette V est plongée dans l'eau de ce flacon, posé sur des cales, à la hauteur convenable. Le robinet R est ouvert, le robinet R' fermé; en montant très lentement le piston de la pompe P, l'eau de baryte se précipite dans la pipette V et arrive rapidement dans la petite boule supérieure ; le robinet R est aussitôt fermé ; le flacon qui contient l'eau de baryte est mis de côté et bouché. L'affleurement, au trait horizontal A, s'obtient en réglant l'ouverture du robinet R pour un écoulement régulier et qui doit se faire, goutte à goutte, dans un verre placé sous la pipette. Dès que l'affleurement est obtenu, on ferme le robinet, puis on place convenablement le barboteur B pour engager la pointe de la pipette dans le tube plongeur *t* ; le robinet R est alors ouvert, et on laisse couler l'eau de baryte contenue dans la partie *cylindrique* de la pipette ; puis on ferme absolument le robinet R ; la chaleur de la main placée sur le cylindre suffit pour arriver, goutte par goutte, à l'affleurement A'.

Il faut enlever rapidement le barboteur ainsi chargé. Sur les tubes *t*, *t'*, on ajuste de petits obturateurs pour empêcher l'accès de l'air ; ces obturateurs sont faits avec un bout

de tube de bon caoutchouc, portant à l'une de ses extrémités un tampon de mastic fondu.

La même opération s'effectue pour chacun des barboteurs; mais, avant de puiser l'eau de baryte en réserve dans le flacon, il est nécessaire d'essuyer chaque fois avec soin l'extérieur du tube de la pipette qui se recouvre d'une pellicule de carbonate, dans les parties qui ont été mouillées.

Quand on a prélevé les 300^{cc} nécessaires pour le chargement des trois barboteurs, l'eau de baryte dans le flacon reste généralement limpide; 100^{gr} environ de cette eau de baryte doivent être conservés pour *l'analyse* et sont versés dans un plus petit flacon convenablement étiqueté.

Après son service, l'extrémité de la pipette reçoit un tube obturateur; en prenant cette précaution, l'appareil peut servir longtemps sans se carbonater à l'intérieur.

Afin de distribuer également l'eau de baryte dans les trois boules, on ajuste alternativement le tube de caoutchouc C sur les tubes t et t' du barboteur B; en faisant agir très doucement la pompe, le partage du liquide s'obtient avec la plus grande facilité.

Telles sont les précautions à prendre pour mesurer l'eau de baryte et la distribuer dans le barboteur à boules.

Recueillir l'eau de baryte mélangée de carbonate, après l'expérience, est une des opérations mentionnées : elle ne présente aucune difficulté en employant la pompe à air, installée comme on vient de l'expliquer. On a vu que cette pompe peut aisément fournir de l'air entièrement dépouillé d'acide carbonique, en fermant le robinet R de la pipette, en même temps qu'on laisse ouvert le robinet R' qui met en communication tous les appareils contenant de la potasse.

Le tube de caoutchouc C est donc fixé sur le tube plongeur t du barboteur pendant que l'on maintient le tube t'

renversé verticalement dans le col du flacon qui doit recevoir l'eau de baryte ; en même temps, on comprime l'air au moyen de la pompe et les trois boules sont vidées, instantanément, sans aucune perte.

Cependant, avant de vider le barboteur, il est utile de faire circuler plusieurs fois l'eau de baryte d'une boule à l'autre, en agitant un peu, pour bien mouiller le carbonate adhérent et dissoudre s'il y a lieu l'hydrate de baryte cristallisé ou desséché sur les parois du verre.

L'eau de baryte plus ou moins chargée de carbonate, dans les trois barboteurs, est réunie dans le même flacon. Le carbonate se dépose et, après quarante-huit heures, on prélève la plus grande partie du liquide, très limpide, qui sera analysé.

Pour procéder à cette troisième opération, j'ai employé une pipette P' de 120cc, disposée de manière à obtenir une *aspiration* très régulière par l'écoulement du mercure, contenu dans une pipette P correspondante (*fig.* 5).

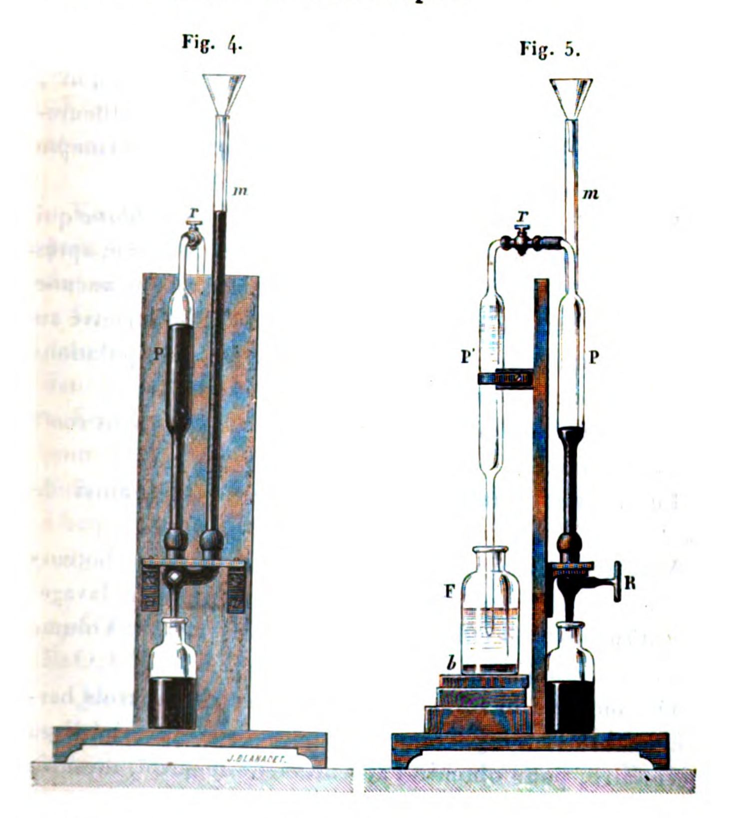
En examinant les *fig.* 4 et 5, on se rend facilement compte du jeu de cette petite pompe *aspirante* ou *foulante*.

La *fig.* 5 représente la pipette P' puisant, dans le flacon F, la liqueur barytique, limpide, sans troubler absolument le carbonate *b* qui reste déposé au fond du vase; la pipette pleine, on va fermer le petit robinet *r*; on fermera en même temps la clef R du robinet en fonte qui laisse couler le mercure. Le flacon F est alors remplacé par un autre flacon, bien sec et disposé pour recevoir l'eau de baryte limpide, recueillie, *après l'expérience*, pour l'analyse.

Dans la *fig.* 4, le robinet *r* est ouvert, pendant que la pipette P est remplie de mercure par le tube *m*, mastiqué sur l'une des deux tubulures de la garniture en fonte; la pipette P' se vide rapidement, sous pression, dans le flacon, placé comme nous l'avons dit.

L'opération terminée, la pipette P′ est enlevée, bien lavée et séchée, avant nouvel emploi.

Fig. 4. Fig. 5.



L'air sec, en traversant l'eau de baryte dans les barboteurs, cause une évaporation dont il faut tenir compte. Deux moyens peuvent être employés pour faire exactement cette correction : un tube contenant de la ponce sulfurique est placé après la batterie des barboteurs et recueille la vapeur aqueuse ; la pesée de ce tube indique le nombre de centimètres cubes d'eau distillée qui doivent être ajoutés à l'eau de baryte réunie après l'expérience. Ce moyen est

le plus simple; cependant, pour éviter toute pesée, les tubes à ponce sulfurique peuvent être retranchés; il faut alors faire un lavage fractionné et méthodique des trois barboteurs avec de l'eau distillée nouvellement bouillie, puis amener le volume total de la liqueur barytique à 450^{cc}, mesurés dans un vase à col étroit, pour obtenir un affleurement exact. Le changement de volume est pris en compte dans le calcul, lorsque l'on procède au titrage.

Je fais ici la transcription d'une *expérience à blanc* qui a pour but de montrer que le changement de volume, après le lavage méthodique des trois barboteurs, n'amène aucune différence notable dans le titre de saturation, trouvé au commencement de l'expérience, malgré des manipulations multiples, au contact de l'air.

Dans chacun des trois barboteurs on a introduit 100^{cc} d'eau de baryte.

Le volume total au commencement était ainsi de 300^{cc}.

Vidé avec les soins convenables, chacun des barboteurs a reçu ensuite un lavage fractionné : premier lavage, 25^{cc} d'eau distillée et bouillie; second lavage, 20^{cc}. Volume total, environ 45^{cc} d'eau pure par barboteur.

On complète le volume du liquide extrait des trois barboteurs et des lavages réunis en ajoutant la quantité d'eau nécessaire, pour obtenir l'affleurement de 450^{cc}, mesurés dans le col étroit d'une fiole, à fond plat.

Titrage de l'eau de baryte, avant.

$V = 300^{cc}$.

25^{cc}	BaO saturent..	$53^{cc},0$	acide décime.
25	» »	52,9	»
25	» »	52,9	»
75	BaO saturent..	$158,8 \times 4 = V : 300^{cc} = 635^{cc},2$	ac. déc.

Titrage de l'eau de baryte, après.
$V = 450^{cc}$.

25^{cc} BaO saturent..	35^{cc},2 acide décime.
25 » »	35,4 »
25 » »	35,3 »
75 BaO saturent..	105,9 × 6 = V : 450^{cc} = 635^{cc},4 ac. déc.

En opérant ainsi, on peut, comme je l'ai dit, éviter la présence des tubes à acide sulfurique pour la correction de l'eau évaporée, pendant le passage de l'air.

La simplicité et la précision de cette méthode présentait des avantages sérieux; je l'ai donc souvent employée pendant le cours de ces recherches.

En tous cas, la différence trouvée entre les deux titres pour l'eau de baryte, *avant* et *après* l'expérience, se traduit en centimètres cubes d'acide sulfurique décime. Chaque centimètre cube de cet acide contient

$$0^{gr},006125 SO^3 HO,$$

équivalant à $0^{gr},00275 CO^2$, pour le carbonate de baryte BaO, CO^2.

Quand les expériences devaient durer douze ou vingt-quatre heures, pour un débit de 600^{lit} d'air, l'emploi de la batterie des trois barboteurs, à boules, donnait les meilleurs résultats.

Cependant il convenait d'avoir un appareil d'absorption plus énergique, permettant de recueillir exactement, en peu d'heures, l'acide carbonique dans un grand volume d'air.

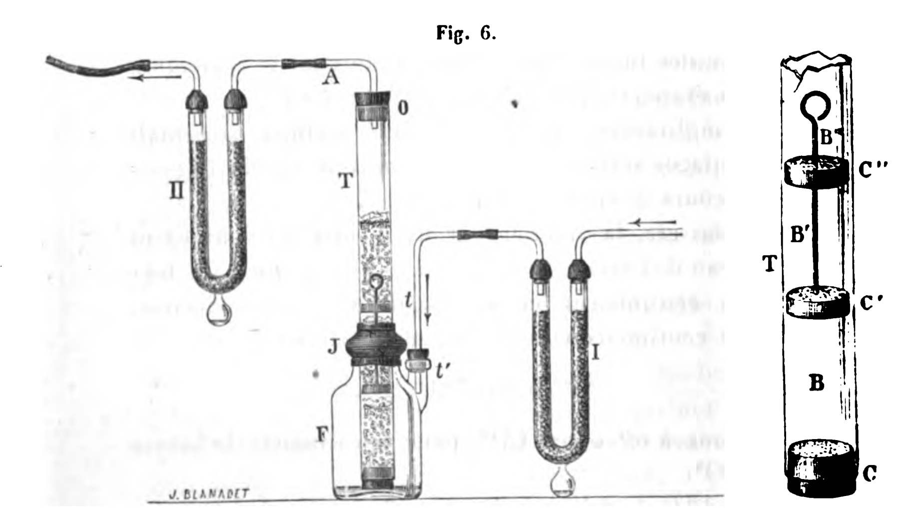
L'ingénieux appareil construit par M. Schlœsing pour le *dosage de l'ammoniaque atmosphérique* (1) présentait

(1) *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. LXXX, p. 255.

quelques dispositions, très heureusement applicables et dont j'ai profité.

Description du nouveau barboteur. — Ainsi que l'indique la *fig.* 6, trois capsules de platine, C, C′, C″, à parois minces, flexibles et légèrement coniques, sont ajustées à frottement dans un tube T de cristal, bien recuit. Chacune des capsules a $0^m,040$ de diamètre; leur surface plane est percée de cent vingt trous de $0^{mm},5$. Le tube T, d'une

Fig. 6.



hauteur de $0^m,50$, est fixé dans un flacon F présentant deux tubulures; la jonction avec le tube de cristal a lieu en J, au moyen d'un manchon conique, en caoutchouc épais, parfaitement adapté. Avant l'expérience, on verse dans le flacon 300^{cc} d'eau de baryte limpide. Le tube A communique avec l'aspirateur. L'air à analyser arrive par le tube *t*, qui s'engage dans la petite tubulure *t′*. Dès que l'appareil est mis en marche, l'eau de baryte reste soulevée dans chacun des compartiments B, B′, B″, qui agit séparément, comme barboteur, sur l'air très divisé traversant les trous des trois cribles en platine.

Après l'expérience, l'eau de baryte se trouve très chargée de carbonate dans le barboteur B et dans le flacon F, trouble et laiteuse dans le barboteur B′, tout à fait limpide dans le barboteur B″.

Le tube I, contenant de la ponce sulfurique, retient l'eau atmosphérique; il est pesé avant et après l'expérience.

Dans la courbure des tubes en U, on a soudé une ampoule destinée à recueillir l'acide sulfurique dilué; cette disposition a l'avantage de maintenir constante la pression, qui s'élevait à mesure que le liquide acide obstruait le passage de l'air dans la partie cintrée des tubes habituellement employés.

Le tube II, également pesé, indique le nombre de centimètres cubes d'eau distillée qui doivent être ajoutés à l'eau de baryte pour remplacer l'eau évaporée pendant le passage de l'air sec ([1]).

([1]) Par les journées de grande chaleur, l'évaporation devenant plus intense, le tube II peut absorber de 10gr à 15gr d'eau. Les tubes en U doivent donc opposer, à l'air humide, une surface absorbante assez énergique : ces tubes ont un diamètre vide de 15mm; leur développement total étant de 0m,50, ils contiennent environ 40gr de fragments de ponce calcinée et 35gr d'acide sulfurique concentré.

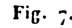


Fig. 7.



Cette proportion d'acide est plus que suffisante pour absorber 15gr d'eau, puisque, suivant les observations de Brünner (*Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. III, p. 311), l'acide sulfurique concentré peut fixer, *sans aucune perte*, un poids d'eau égal au sien.

Pourvu de son ampoule, soudée à la courbure, le tube en U, d'un poids moyen de 200gr, a été employé, en toute sécurité, dans les conditions ordinaires.

Toutefois, pendant les expériences rapides ou celles qui sont entreprises pendant la saison chaude, je me suis servi avec avantage d'un tube en verre soufflé, présentant les dispositions indiquées dans la *fig.* 7.

Ce tube, de 25mm de diamètre, a une longueur de 0m,40; il est chargé avec des fragments de pierre ponce, de grosseur mélangée; gros et petits fragments sont bien imbibés d'acide sulfu-

On procède aussi au lavage des parois du tube en faisant couler lentement et par petites portions 100^{cc} d'eau distillée, ajoutés au volume total par l'orifice O. Ce volume est alors de 400^{cc}, et il faut en tenir compte dans le calcul.

Au moyen de la petite pompe foulante fournissant de l'air *décarbonaté*, le mélange de la masse liquide est fait avec la plus grande facilité, en passant alternativement dans le flacon ou dans les trois compartiments du tube. Enfin, quand le mélange est terminé, on fait la prise de l'eau de baryte qui sera titrée après la séparation du carbonate. Un siphon plongeant jusqu'au fond du flacon F est ajusté dans la tubulure t', pendant que la pompe agit en pression par le tube A; l'eau de baryte mélangée de carbonate est ainsi recueillie dans un flacon que l'on bouche à l'émeri.

Ces diverses manipulations sont facilement exécutées en un quart d'heure, tandis que le lavage méthodique des trois barboteurs, à boules en verre, exige des précautions minutieuses et beaucoup de temps.

Ce nouvel appareil d'absorption fait un bon service; il m'a été particulièrement utile alors que je désirais analyser l'air recueilli pendant la journée, en plein soleil, six ou sept heures suffisant aisément pour obtenir le débit de 600^{lit} d'air. Cependant on doit déclarer aussi qu'il fonctionnerait d'une manière intermittente, si le passage de

---

rique. Il peut contenir ainsi de 40^{gr} à 50^{gr} d'acide concentré et 60^{gr} environ de ponce calcinée.

L'air humide, entrant par le tube *a*, sort desséché par le tube S, en communication avec l'aspirateur; l'acide sulfurique dilué se rassemble dans le petit ballon.

L'appareil, d'un poids de 300^{gr} au plus, peut être pesé sur une forte balance de laboratoire indiquant le *décigramme;* cette approximation permet encore de faire, avec exactitude, la correction du volume d'eau évaporée.

l'air était réglé avec un écoulement inférieur à 40^{lit} par heure.

Dans les expériences instituées pour une durée de vingt-quatre heures ou de plusieurs jours, on devait recourir à la batterie des barboteurs à boules.

PRÉPARATION DE L'EAU DE BARYTE ET DE L'ACIDE SULFURIQUE DÉCIME; ESSAI ALCALIMÉTRIQUE.

L'eau de baryte à employer pour l'absorption de l'acide carbonique doit être préparée avec quelques précautions que je vais indiquer.

Il faut éviter avant tout les inconvénients de la cristallisation dans les barboteurs.

Pour quelques-unes des expériences préliminaires, les appareils furent chargés avec de l'eau de baryte saturée; dans ces conditions, des cristaux d'hydrate se formaient par le refroidissement, pendant la nuit, et adhéraient aux tubes de dégagement; la circulation de l'air se trouvait ainsi arrêtée. En outre, on pouvait craindre qu'une certaine quantité de baryte ne fût éliminée à l'état cristallin, en mélange avec le carbonate; il est vrai qu'on avait soin de tremper les barboteurs dans un bain d'eau chaude, avant de les vider; mais il était beaucoup plus simple d'étendre, avec de l'eau, la solution barytique, afin d'éviter toute cristallisation, pouvant devenir la cause d'une erreur grave, pour les résultats analytiques.

J'ai donc préparé l'eau de baryte, destinée aux expériences, en employant régulièrement 50^{gr} de cristaux d'hydrate de baryte, par litre d'eau distillée.

25^{cc} de cette solution saturent environ 50^{cc} d'acide sulfurique décime.

Cette préparation contient ainsi de 19 à 20^{gr} BaO par litre; soit environ 6^{gr} BaO pour 300^{cc} introduits dans les

barboteurs et devant absorber une proportion d'acide carbonique qui dépasse rarement $0^{gr},300$.

Avant son emploi, l'eau de baryte doit être *saturée de carbonate :* ce résultat s'obtient tout naturellement, soit en laissant, pendant quelques heures, la liqueur alcaline au contact de l'air; soit en faisant bouillir les cristaux d'hydrate avec l'eau distillée; en effet, ces cristaux séchés à l'air sont le plus souvent *carbonatés* à leur surface; ajoutons enfin que l'eau de baryte, en réserve, est habituellement conservée dans un grand flacon contenant un précipité de carbonate, fréquemment agité dans la masse liquide.

Dans les nombreuses expériences où l'on a mis en usage la batterie des trois barboteurs à boules, pour fixer l'acide carbonique dans l'eau de baryte, on trouve cette mention à peu près invariable : « *L'eau de baryte est restée parfaitement limpide dans les deux dernières boules.* »

Quand le débit de l'air ne dépasse pas 10^{lit} par heure, la limpidité est toujours conservée dans les trois dernières boules.

Cette facile constatation donne la certitude que, dans chaque expérience, la fixation de l'acide carbonique a été complète.

Pour obtenir toute la précision désirable, quand on prend le titre de saturation de l'eau de baryte, il convient d'opérer avec un acide suffisamment étendu.

L'emploi de l'acide sulfurique *normal* des laboratoires contenant $0^{gr},6125$ SO^3HO par 10^{cc} ne donnait pas assez de latitude pour apprécier, aussi exactement que possible, le phénomène du *virage* de la teinture de tournesol.

Par une dilution au dixième, l'acide normal fournit un acide *décime* contenant $0^{gr},06125$ SO^3HO par 10^{cc}; cet acide dilué a donné les meilleurs résultats.

Chaque centimètre cube de l'acide décime ainsi préparé

doit contenir $0^{gr},006125$ SO^3HO équivalant à $0^{gr},00275$ CO^2.

Avec un peu d'habitude, l'essai alcalimétrique se fait en répondant du dernier dixième de centimètre cube de l'acide ajouté, au moment du *virage*. Dans ce cas, l'approximation est de $0^{gr},000275$ CO^2 pour chaque dixième de centimètre cube de l'acide décime.

Malgré les soins apportés à sa préparation, l'acide sulfurique normal des laboratoires ne présente pas généralement la composition théorique qui lui est assignée; ce fait est bien connu de tous ceux qui s'occupent sérieusement d'analyses chimiques. Il y a donc lieu d'examiner avec grande attention chacun des acides nouvellement préparés.

Les acides que je devais employer pour mes recherches ont toujours été comparés avec les types parfaitement analysés et journellement en usage, dans les laboratoires du Conservatoire des Arts et Métiers.

Je dois à l'extrême obligeance de M. L'Hôte, l'analyste habile et autorisé, d'avoir pu obtenir cette utile comparaison, qui m'a servi à établir les corrections pour l'acide *dit* normal et pour l'acide décime qui en provient.

Toutes corrections faites, notre acide décime présentait généralement la composition suivante : 10^{cc} acide décime contenaient $0^{gr},0597$ SO^3HO.

Nous préparions habituellement 5^{lit} de l'acide normal, en procédant par une pesée de l'acide sulfurique monohydraté. Pour obtenir ensuite l'acide décime, on mesurait 500^{cc} de cet acide normal, dans un ballon spécial, qui était vidé, puis lavé soigneusement avec de l'eau distillée bien pure, dans un grand ballon d'une contenance de 5^{lit}, exactement jaugé dans le col, et recevant l'eau nécessaire pour compléter le volume.

Essai alcalimétrique.. — Voici le procédé que j'ai suivi pour déterminer le titre alcalimétrique de l'eau de baryte avant et après l'expérience.

Dans le flacon contenant l'eau de baryte limpide qui doit être analysée, on puise par aspiration 25^{cc} de cette eau, avec une pipette convenable et bien calibrée.

Le liquide exactement mesuré dans la pipette est reçu dans un large gobelet en verre, à fond plat très épais, présentant une grande stabilité; on ajoute immédiatement 1^{cc} de la teinture de tournesol fortement colorée; puis le gobelet, ainsi chargé, est porté sous l'orifice de la grande *burette à pince* imaginée par Mohr ([1]).

Je n'ai point à parler ici du bon fonctionnement de cette burette, maintenant adoptée dans les laboratoires; rappelons seulement qu'elle peut contenir un volume de 100^{cc} et qu'elle est divisée en cinquièmes de centimètre cube.

La burette, solidement maintenue dans la position verticale, par un support métallique, reçoit un volume d'acide décime réglé à l'affleurement O; puis on presse sur la pince de manière à laisser couler l'acide, d'abord en filet continu, puis goutte à goutte, alors que l'on approche de la saturation; pendant que la main gauche règle l'écoulement de l'acide au moyen de la pince, la main droite doit agiter le mélange, sans interruption, avec une baguette de verre; du bleu pâle le précipité de sulfate de baryte passe soudainement à la nuance rose de Chine, au moment de la saturation.

La lecture des divisions sur la burette donne le volume de l'acide employé pour saturer les 25^{cc} BaO.

Au moment de la saturation, le gobelet d'un diamètre moyen de $0^{m},085$ contient environ 75^{cc} de liquide, d'autant plus facile à mélanger, par l'agitation, que sa hauteur totale dans le verre ne dépasse pas $0^{m},015$.

La préparation de la teinture de tournesol ne comporte

([1]) *Traité d'analyse chimique à l'aide de liqueurs titrées* (traduction de Forthomme, 1857, p. 2).

pas de précautions particulières à signaler ici ; cependant elle doit être d'une concentration suffisante pour donner une bonne coloration.

Versée dans l'eau de baryte, la teinture de tournesol parait former une combinaison insoluble ; en effet, la matière colorante se réunit en grumeaux, tandis que le liquide reste, lui-même, à peine coloré. Mais en agitant, pendant que s'accomplit la saturation, la masse liquide, bien mélangée avec le sulfate de baryte naissant, prend la teinte bleu pâle qui passe soudainement au rose de Chine, ainsi que je l'ai précédemment indiqué.

On peut donc observer très nettement le phénomène du *virage*. Sans doute, dans une liqueur transparente, ce phénomène pourrait être saisi avec encore plus de sensibilité ; une ou deux gouttes de teinture de tournesol suffisent ordinairement pour obtenir la coloration convenable. Mais en présence d'un précipité abondant, qui absorbe la matière colorante, il est nécessaire d'ajouter une assez forte proportion de teinture ; cette proportion, fixée à 1^{cc}, toujours exactement mesuré, ne peut en rien nuire aux résultats analytiques.

Nous ferons d'ailleurs remarquer d'une manière générale que ces résultats sont toujours déduits de la comparaison faite simultanément, entre deux titres de saturation obtenus en employant les mêmes procédés et les mêmes réactifs.

Dans une prochaine série d'essais, je compte employer l'acide chlorhydrique étendu pour la saturation de l'eau de baryte.

En opérant ainsi, on pourra observer le phénomène du *virage* dans une liqueur limpide et transparente. La sensibilité sera sans doute augmentée. Reste à savoir si, pendant l'usage, le titre de l'acide chlorhydrique étendu se maintiendra fixe, comme celui de l'acide sulfurique décime.

RÉPONSES A QUELQUES OBJECTIONS QUE SOULEVAIT L'EMPLOI DE L'EAU DE BARYTE, POUR DOSER L'ACIDE CARBONIQUE, PAR LA MÉTHODE VOLUMÉTRIQUE.

PREMIÈRE OBJECTION. — *L'eau de baryte attaque le verre.*

En effet, les vases en verre dans lesquels on conserve de l'eau de baryte perdent généralement leur transparence. Le verre paraît attaqué et comme décomposé; les boules des barboteurs, en verre soufflé, présentent souvent de nombreuses stries blanchâtres qui ne disparaissent pas après un lavage avec l'acide nitrique faible.

Il importait de savoir si une certaine quantité de potasse ou de soude ne pouvait entrer en dissolution, pendant les expériences, dans l'eau de baryte qui doit être titrée.

Voici la réponse *précise* fournie par un essai spécial. Le 19 mars 1879, à trois heures, 250^{cc} d'eau de baryte bien filtrée sont mis dans un flacon, avec tous les fragments d'un barboteur composé de cinq boules en verre soufflé.

Titre de l'eau de baryte puisée sur les débris du barboteur.

19 *mars.*

25^{cc} BaO saturent...... $49^{cc},1$ ac. déc.

Essai le 21 mars à 2^h :

25^{cc} BaO saturent...... $49^{cc},1$ ac. déc.

Le 25 mars à 2^h :

25^{cc} BaO saturent...... $49^{cc},1$ ac. déc.
25^{cc} » » 49,1 »

Le 3 avril à $2^h\ 30^m$:

25^{cc} BaO saturent......	49^{cc},2 ac. déc.
25^{cc} » »	49^{cc},1 »

Le 16 avril à 10^h du matin :

25^{cc} BaO saturent......	49^{cc},1 ac. déc.

Au moment de faire la prise de l'eau de baryte, pour l'analyse, on agitait vivement, avec les débris de verre.

D'autres essais variés avaient donné des résultats semblables.

Il est donc permis de conclure que, dans les conditions où se font nos expériences, on n'a pas à craindre la dissolution des alcalis, qui entrent dans la composition du verre.

Seconde objection. — *L'eau de baryte pourrait fournir du bioxyde de baryum qui se précipiterait, en même temps que le carbonate.*

Réponse. — Si le peroxyde de baryum se forme pendant le passage de l'air dans l'eau de baryte étendue, comment expliquer la limpidité absolue de la liqueur alcaline dans les dernières boules des barboteurs, qui servent ainsi à *témoigner* que l'absorption de l'acide carbonique est complète?

J'ajoute que, dans une série de recherches spéciales où je devais opérer sur un grand volume d'air sec et complètement dépouillé d'acide carbonique, je soumettais avec sécurité l'air décarbonaté à l'épreuve de l'eau de baryte placée dans un barboteur, à trois boules. Plusieurs mètres cubes d'air ont traversé ainsi cet appareil *témoin*, sans fournir aucune trace de carbonate ou de peroxyde de baryum insoluble.

Cette objection, purement hypothétique, ne repose donc

sur aucun fait sérieux; cependant il convenait d'en discuter la valeur au point de vue des résultats numériques. L'élimination de la baryte, à l'état de bioxyde, pendant le passage de l'air, diminuerait le titre de l'eau de baryte, après l'expérience; par suite, on obtiendrait un chiffre trop élevé pour le dosage de l'acide carbonique. Tous les chiffres que nous avons indiqués devraient donc être considérés comme des *maxima* et s'éloigneraient d'autant plus de la proportion de $\frac{1}{10000}$ adoptée, avec persistance, par quelques auteurs.

3° *Objection relative à la solubilité du carbonate de baryte dans l'eau, quand on procède au lavage des barboteurs, avec changement de volume.*

Dans son *Traité d'analyse chimique* (p. 122 et 920), Fresenius établit que 1 partie de carbonate de baryte est soluble dans 14137 parties d'eau froide.

En adoptant ces chiffres, on trouve que 150^{gr} d'eau distillée, employée au lavage des trois barboteurs après l'expérience, peuvent dissoudre environ 10 *milligrammes* du carbonate de baryte formé. Cette proportion de carbonate contient $0^{gr},0022$ d'acide carbonique.

Pour charger les barboteurs, on mesure 300^{cc} d'eau de baryte préalablement *saturée de carbonate*. Cette eau de baryte ne peut en dissoudre une nouvelle proportion; il n'y a d'ailleurs pas lieu de se préoccuper de la présence du carbonate de *saturation* qui se trouve titré avec l'eau de baryte, *avant* et *après* l'expérience.

Mais le volume 450^{cc} doit assurément contenir en dissolution les $0^{gr},010$ de carbonate devenus solubles dans le volume d'eau distillée employé au lavage. Il en résulte que dans les 25^{cc} de l'eau de baryte titrée, après l'expérience, on peut trouver environ $0^{gr},0005$ BaO, CO^2 correspondant à $0^{gr},0001$ d'acide carbonique.

Dans le titrage de l'eau de baryte par l'acide décime, je ne puis évaluer avec certitude que le $\frac{1}{10}$ de centimètre cube qui correspond à un poids d'acide carbonique représenté par $0^{gr},00027$ CO^2. Or, nous venons d'établir que les 25^{cc} d'eau de baryte mesurés pour chaque essai peuvent contenir en dissolution $0^{gr},0005$ BaO, CO^2. La proportion d'acide carbonique est seulement de $0^{gr},0001$ et reste inférieure au chiffre des erreurs possibles pendant la saturation.

La conclusion devait se déduire nettement du raisonnement basé sur les calculs qui précèdent.

Cependant, M. Schlœsing voulut bien me fournir des indications plus précises sur la solubilité du carbonate de baryte dans l'eau distillée pure. Il résulte de ses analyses que 1^{lit} d'eau distillée, bien privée d'acide carbonique, dissout $0^{gr},018$ BaO, CO^2.

Les 150^{cc} d'eau employée, en lavage, pendant mes expériences pouvaient dissoudre au plus $0^{gr},0027$ BaO, CO^2; tandis qu'en adoptant les chiffres de Fresenius, je montrais que la dissolution de $0^{gr},010$ BaO, CO^2 restait sans importance, quant aux résultats analytiques.

Depuis la communication de M. Schlœsing, ma conclusion devient encore plus nette et plus positive : on n'a pas à tenir compte de la solubilité du carbonate de baryte dans les 150^{cc} d'eau distillée nécessaire au lavage des barboteurs.

Quant aux *vapeurs ammoniacales* répandues dans l'air atmosphérique, elles ne pouvaient avoir aucune influence sur nos résultats; le plus souvent, ces vapeurs se trouvaient fixées dans le tube à ponce sulfurique qui précédait les barboteurs, dans les nombreuses expériences où l'on s'est proposé de déterminer l'eau, en même temps que l'acide carbonique. Cependant l'objection subsiste, alors que l'on supprime tous les tubes à acide sulfurique; pour

y répondre, il suffira de rappeler ici quelques-unes des conclusions de l'important travail dû à M. Schlœsing, *sur le dosage de l'ammoniaque atmosphérique* [1].

En effet, cet habile expérimentateur a reconnu que la quantité d'ammoniaque contenue dans l'air varie *de* $\frac{1}{2}$ *centième à* 10 *centièmes de milligramme, par mètre cube.*

Ces proportions *infinitésimales* ne peuvent modifier sensiblement, pendant nos expériences, la saturation de l'eau de baryte employée.

En résumé, la méthode analytique que j'ai adoptée me présentait de sérieuses garanties d'exactitude; je l'ai soumise à des épreuves multipliées, à de nombreux essais préliminaires; le bon fonctionnement des deux aspirateurs était aussi rigoureusement contrôlé. C'est ainsi qu'en puisant l'air au même point, aux mêmes heures et dans les mêmes conditions atmosphériques, avec l'aspirateur n° 1, on trouvait 3,058 acide carbonique pour 10000 volumes d'air et 3,082 avec l'aspirateur n° 2.

Ces deux expériences simultanées, de nuit, portent la date du 6 août 1872.

D'autre part, en pesant directement l'eau de baryte avant et après l'expérience, j'ai cherché à vérifier l'exactitude des résultats obtenus comparativement, par le procédé volumétrique. Mais on comprendra les difficultés que devait présenter cette pesée des appareils absorbants, quand on saura que les trois barboteurs chargés ensemble de 300^{cc} d'eau de baryte peuvent perdre jusqu'à 8^{gr} d'eau qu'il faut recueillir et peser dans des tubes garnis de ponce sulfurique. Ce *transport* de l'eau dans tout un système d'appareils, nécessairement compliqué, me faisait craindre de graves causes d'erreurs pendant les essais.

---

[1] *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. LXXXI, p. 1253.

Cependant voici les nombres que j'ai pu obtenir en opérant comparativement par la pesée et par le volume, avec les aspirateurs 1 et 2 fonctionnant dans les mêmes conditions et aux mêmes moments, pour la prise de l'air.

	CO^2 pour 10000^{vol} d'air.
Expérience n° 15, par la pesée..............	2,879
» 15 bis, procédé volumétrique...	3,077
Expérience n° 16, par la pesée..............	3,012
» 16 bis, procédé volumétrique...	2,892
Expérience n° 18, par la pesée..............	2,937
» 18 bis, procédé volumétrique...	2,916

Si l'on tient compte des difficultés, la concordance paraîtra suffisante; cette concordance s'est même trouvée parfaite dans les expériences 18 et 18 *bis*; elle prouve encore que l'objection relative à la formation du bioxyde de baryum était purement imaginaire.

Avant de clore cette discussion sur la méthode, ajoutons qu'en opérant, comme je l'ai fait, sur un volume minimum de 500^{lit} d'air, il faudrait commettre une erreur de 5 *centimètres cubes* dans la détermination du volume de l'acide carbonique pour atteindre, et rendre fautive, la proportion de 1 *cent-millième*. Pour tout praticien soigneux, les incertitudes ne pourront porter, au plus, que sur un seul centimètre cube d'acide carbonique. L'approximation est de $\frac{1}{500000}$, résultat bien rarement obtenu dans les analyses chimiques les plus précises.

En installant mes appareils à la campagne, j'avais formé le projet de suivre une série d'expériences comparatives, et d'étudier particulièrement l'influence de la végétation

sur la proportion de l'acide carbonique dans l'air, au milieu même des foyers de réduction ou de combustion.

Mais, avant d'établir cette comparaison, on devait chercher d'abord à déterminer la grande moyenne de l'acide carbonique normal, dans l'air libre et en rase campagne.

Un des aspirateurs a été fixé dans les champs, bien à découvert, loin de toute habitation.

Cette *station des champs*, au hameau d'Écorchebœuf, se trouvait à 8 kilomètres environ de Dieppe, à l'altitude de 96 mètres, avec la mer pour horizon de l'ouest au nord-est. L'air était puisé à 4 mètres au-dessus du sol.

Le deuxième aspirateur mobile, comme je l'ai indiqué [1], a été transporté successivement, sous bois ou dans les récoltes.

J'ai pu faire trois séries d'expériences dans cette *station des champs*.

Première série. — Du 9 septembre 1872 au 20 août 1873, quatre-vingt-douze expériences ont été faites de jour ou de nuit et sont toutes inscrites sans exception;

Deuxième série. — Comprend quatre-vingt-onze expériences, de jour ou de nuit, du 17 juin au 14 novembre 1879;

Troisième série. — Trente-sept expériences, du 19 juin au 28 août 1880.

Les Tableaux qui suivent présentent tous les résultats numériques.

Dans les différentes colonnes de ces Tableaux, on trouvera les indications que voici:

Numéro d'ordre; date; commencement de l'expérience, de jour ou de nuit; durée;

(1) Voir la planche hors texte publiée avec ce Mémoire.

Poids de l'air sec à 0° et à 760 dans l'aspirateur; poids de l'eau atmosphérique; poids de l'acide carbonique;

Eau et acide carbonique pour 10 000 air normal, en poids;

Poids de l'eau, en vapeur, dans 1^{mc} d'air;

Volume de l'air sec à 0° et à 760, avec CO^2, en litres et centimètres cubes;

Acide carbonique en centimètres cubes à 0° et à 760;

Acide carbonique pour 100 000 volumes d'air atmosphérique;

Température de l'air; pression, baromètre à 0°; direction du vent; état de l'atmosphère.

Sur la demande de notre regretté confrère, M. Charles Sainte-Claire Deville, j'ai établi à la station d'Écorcheboeuf un service régulier d'observations météorologiques.

Depuis le 1er octobre 1872, les indications des thermomètres *maxima* et *minima*, du baromètre, du psychromètre sont relevées trois fois par jour : à 7^h du matin, à 1^h et à 7^h du soir. La quantité d'eau fournie par les pluies est recueillie dans un pluviomètre et mesurée à 9^h du matin.

Ces observations sont maintenant transmises, chaque mois, à M. le Directeur du Bureau central météorologique.

Pour mes expériences de jour, j'ai donné les observations barométrique et thermométrique faites à 1^h du soir; pour celles de nuit, les observations de 7^h du matin; enfin quand les expériences étaient prolongées pendant 24 heures, on a pris la moyenne des températures extrêmes du jour où se terminait l'expérience; baromètre à 7^h du matin, ce même jour.

La relation complète d'une expérience, avec tous les calculs qu'elle comporte, m'a paru devoir présenter quelque intérêt, en faisant mieux saisir les détails inscrits dans

les Tableaux. Pour atteindre ce but, j'ai copié, dans son ensemble, l'expérience qui porte le n° 10, de la troisième série.

Troisième série, 1880. — EXPÉRIENCE N° 10.
Station des Champs.

Aspirateur n° 2. — V = 590858^{cc}.

Barboteur adopté : Tube avec 3 cribles en platine.

300^{cc} Ba O = V *avant*
100^{cc} (2 × 50^{cc}) eau distillée en lavage
———
400^{cc} Ba O = V *après*.

On a ajouté 9^{cc},2 eau distillée, pour remplacer l'eau évaporée et recueillie dans un tube absorbant qui suit le barboteur ; l'eau atmosphérique fixée dans un premier tube, précédant le barboteur, pesait 6^{gr},134.

L'expérience n° 10 est commencée le samedi 3 juillet à 9^{h}45^{m} matin.

Ouverture du robinet réglée à 27 divisions.

Fin du coulage à 4^{h}38^{m}.

Durée de l'expérience 6 heures 53 minutes, de jour.

Température de l'air dans l'aspirateur à la fin de l'expérience 13°,5 = θ.

Baromètre H = 749,5 à 18°,0.

Manomètre à mercure = — 27^{mm},7 = p.

Manomètre à eau :

Eau soulevée 377^{mm} ; soit 27^{mm},7 en mercure.

Dans la matinée du 3 juillet, averses et intermittences de soleil, avec vent de sud-ouest, assez fort.

De 2^{h} à 4^{h} pluie d'orage très abondante. Tonnerre dans le lointain.

EXPÉRIENCE N° 10.

Analyse de l'eau de baryte.

V : *Avant* = 300^{cc} BaO.

25^{cc}	BaO	saturent	49^{cc},7	acide décime E.
25	»	»	49,7	»
25	»	»	49,8	»
75	BaO	saturent	149,2 × 4 = V : 300 = 596^{cc},8 ac. déc.	

V : *Après* = 400^{cc} BaO.

25^{cc}	BaO	saturent	30^{cc},3	acide décime.
25	»	»	30,3	»
50	BaO	saturent	60,6 × 8 = V : 400 = 484^{cc},8	

Différence . . . . 112^{cc},0 ac. déc.

10^{cc} de l'acide décime E contiennent . . . 0^{gr},06081 SO^3HO.

1^{cc} de l'acide décime a pour équivalent 0^{gr},00273 CO^2.

1^{cc} : 0^{gr},00273 :: 112^{cc},0 : x

$$\begin{array}{r} 112 \\ \hline 546 \\ 273 \\ 273 \\ \hline \end{array}$$

0^{gr},30576 = acide carbonique, en poids.

Le poids du litre acide carbonique = 1^{gr},977; on a :

1^{gr},977 : 1000^{cc} :: 0^{gr},305 : x

$$\begin{array}{l|l} 305760 & 1977 \\ \cline{2-2} 10806 & 154^{cc},6 \\ 9210 & \\ 13020 & \end{array}$$

154^{cc},6 acide carbonique, en centimètres cubes.

Expérience N° 10. — Calcul.

Eau atmosphérique = $6^{gr},134$.

$\theta = 13°,5$.

H = 749,5 à 18°
— 2,1
H° = 747,4
F = — 11,5 à 13°,5 (Tension de la vapeur d'eau)
H° — F = 735,9
p = — 27,7 manomètre.
708,2 = H° — F — p.

Acide carbonique en poids = $0^{gr},3057$.
» en volume = $154^{cc},6$.

$$\text{V. Asp. n}^o 2 = \frac{590858^{cc}}{1 + 0{,}00367 \times 13°,5} \times \frac{708{,}2}{760}$$

```
     13,5
     ----
     1835
     1101
     367
  --------
  1,049545
       760
 ---------
  62972700
  7346815
 ----------
 797,654200
```

```
     590858
      708,2
   --------
    1181716
   4726864
  4136006o
  ----------
  4184456356 | 7976
   19645     |-----------
    36936    | 524630cc,9   Volume de l'air sec
     50323                   à 0° et à 760.
      24675
      —74760
```

```
    cc
524.630,9
+   154,6   Acide carbonique en volume.
---------
    cc
524.785,5   Air normal en volume.
```

$1000^{cc} : 1^{gr},293 :: 524785^{cc}.5 : x$

```
            1,293     Poids du litre d'air.
       ----------
         15743565
        47230695
       10495710
       5247855
    -------------
       gr
    678,5476515       Poids de l'air.
      6,134           Eau atmosphérique.
    -----------
       gr
    684,681           Poids de l'air normal, avec
                        acide carbonique et eau.
```

Expérience N° 10. — (Suite du Calcul.)

$524785^{cc},5 : 154^{cc},6 :: 10000 : x$

15460000	5247855	
49642900	2,945	Acide carbonique
24122050		pour 10 000 en volume.
31306300		

$684^{gr},681 : 0^{gr},3057 :: 10\,000 : x$

3057000	684681	
3182760	4,464	Acide carbonique
4440360		pour 10 000, en poids,
3322740		de l'air normal.

$684^{gr},681 : 6^{gr},134 :: 10\,000 : x$

6134000	684681	
6565520	89,589	Eau pour 10 000,
4033910		en poids,
6105050		de l'air normal.
6276020		

$524^{lit},785 \cdot 6^{gr},134 :: 1000^{lit} : x$

6134000	524785	
886150	$11^{gr},688$	Poids de l'eau, en vapeur,
3613650		dans 1^{mc} d'air.
4649400		
4511200		

SÉRIE 1.

Nos DES EXPÉRIENCES.	DATES. — 1872.	COMMENCEMENT de l'expérience.	JOUR ou NUIT. J N	DURÉE.	POIDS de l'air sec à 0° et à 760mm dans l'aspirateur.	POIDS de l'eau.	POIDS de l'acide carbonique.	10 000 AIR NORMAL en poids ont donné : eau.	acide carbonique.	POIDS de l'eau en vapeur dans 1mc d'air.
		h m		h m	gr	gr	gr			gr
1	9 sept.	M. 6	J	12	662,679	5,615	0,290	83,98	4,34	10,952
2	10	S. 7,30	N	11,45	683,391	5,974	0,314	86,61	4,56	11,299
3	18	S. 7,50	N	11,47	682,714	5,209	0,304	75,69	4,42	9,862
4	21	M. 6,40	J	11,53	697,627	4,155	0,304	59,17	4,34	7,698
5	23	S. 8	N	13,23	681,860	3,919	0,305	57,12	4,45	7,429
6	26	M. 7	J	12	703,971	3,856	0,306	54,45	4,32	7,080
7	27	S. 7,30	N	12,15	676,755	5,373	0,301	78,73	4,41	10,262
8	1er oct.	M. 6,50	J	12,20	680,571	5,046	0,301	73,56	4,40	9,583
9	2	S. 7,30	N	12,8	673,717	6,683	0,306	98,17	4,50	12,822
10	5	M. 6,25	J	10,23	690,027	4,733	0,303	68,09	4,36	8,866
11	8	M. 6,25	J	11,39	698,053	4,830	0,316	68,68	4,49	8,943
12	9	S. 7,30	N	12	694,506	4,366	0,309	62,44	4,42	8,126
13	12	M. 6,25	J	11,10	700,914	3,696	0,304	52,43	4,31	6,816
14	14	S. 7,30	N	11,46	695,188	3,425	0,324	49,00	4,63	6,368
15	17	M. 6,25	J	11,52	679,851	4,566	0,301	66,68	4,39	8,681
16	18	S. 7,30	N	11,22	704,979	3,946	0,313	55,64	4,41	7,235
17	21	S. 7,30	N	11,43	684,051	4,656	0,307	67,57	4,46	8,798
18	23	M. 6,25	J	12,15	702,051	4,543	0,329	64,26	4,65	8,364
19	25	S. 7,30	N	11,58	687,739	3,995	0,304	57,73	4,39	7,508
20	29	S. 7,30	N	11,43	693,603	4,644	0,306	66,48	4,39	8,654
21	12 nov.	M. 6,30	J	11,15	712,917	3,601	0,314	50,23	4,38	6,529
22	21	M. 6,25	J	11,41	696,695	4,298	0,302	61,28	4,31	7,974
23	7 déc.	M. 6,30	J	11,52	695,121	3,689	0,309	52,76	4,42	6,859
24	10	S. 8	N	12,21	703,540	3,180	0,316	44,97	4,48	5,842
25	13	M. 6,30	J	11,38	711,569	3,015	0,320	42,17	4,47	5,476
26	17	S. 8	N	11,54	700,632	3,522	0,315	49,99	4,47	6,516
27	20	M. 6,30	J	12	702,621	3,512	0,316	49,71	4,48	6,461
28	23	S. 8	N	11,53	703,390	3,325	0,323	47,02	4,57	6,110
29	27	M. 6,35	J	12	700,803	4,178	0,319	59,23	4,52	7,706
30	30	S. 8	N	11,40	709,121	3,548	0,326	49,76	4,58	6,467
					20810,656	129,098	9,307	1853,60	133,32	241,286
					693,688 Moyenne.	4,303 Moyenne	0,310 Moy.	61,78 Moyenne	4,44 Moy.	8,042 Moy.

(Tableau A.)

VOLUME de l'air sec à 0° et à 760mm avec CO^2; litres et cent. cub.	ACIDE CARBONIQUE en volumes à 0° et à 760mm en cent. cub.	ACIDE CARBONIQUE pour 100 000 volumes d'air atmosphérique.	TEMPÉRATURE de l'air.	PRESSION. H°.	DIRECTION du vent.	ÉTAT de l'atmosphère.
cc	cc		o			
512660	146,8	28,63	23,0	750,7	S.-E. faible	Intermittence de soleil.
528690	159,1	30,09	15,5	756,1	S.-O.	Nuit calme.
528162	153,9	29,13	12,0	745,7	S.-O.	Pluie.
[illegible]	154,1	28,55	9,0	746,5	S.-O.	Vent très fort; pluie.
527502	154,6	29.30	10,5	741,9	S.-O.	Vent très fort; temps nuageux.
544603	154,7	28,40	12,8	755,6	O. violent	Soleil et pluie; nuages orageux.
523551	152,3	29,09	14,5	748,6	S.-O.	Calme.
526503	152,7	29.00	15,2	747,3	S.-S.-O.	Calme; belle journée.
521204	155,0	29.75	13,5	740,8	S.-O.	Orageux.
533817	153,5	28,75	13,6	758,0	N. faible	Vent frais.
540030	159,7	29,57	15,5	753,9	N.	Belle journée; soleil.
537084	156,4	29,10	9,4	748,5	S.-O.	Temps couvert.
542237	153.9	28,38	13,8	748,2	S.	Pluie, grêle, éclairs, tonnerre.
537819	163.9	30,47	9,0	749,1	N.-E. à S.	Temps calme.
526046	152,3	28,95	12,0	740,9	E,	Temps clair.
545385	158,4	29,04	5,2	747,7	E. à S.-E.	Découvert et froid.
529167	155,4	29,36	10,0	740,5	S.-S.-O.	Vent assez fort.
543130	166,6	30,67	12,0	747,7	N.	T. calme, brumeux; rosée abondante.
532047	153,8	28.90	8.0	737,8	S.	Vent très fort; soleil.
536584	155,2	28,92	10,0	751,4	N.-O. à S.-O.	Vent très fort; petite pluie.
551506	158,9	28,81	4.0	751,2	N. très fort	Pluie; grêle.
538974	153.0	28,38	11,0	748,8	S.	Petite pluie.
537759	156,3	29.06	7,5	744,5	N.-O.	Vent très fort; pluie.
544275	160,2	29,43	3,0	715,2	N.-O	Tempête, pluie, neige, grêle.
550486	161,9	29,41	4,0	747,4	S.-O.	Pluie pendant la journée entière.
542005	159,3	29,38	6,2	744,4	S.-O.	Tempête, pluie, grêle.
543564	160,2	29.47	5,5	744,1	S.	Pluie.
544160	163,5	30,04	6,5	745,2	S. à S.-E.	Beau temps.
542159	161,4	29,76	7,8	750,8	S.	Temps couvert; brouillard.
548596	165,2	30,11	6,0	749.9	S.	Beau temps.
16099572	4712,2	877,90				
536652cc Moyenne.	157,0 Moy.	29,26 Moy.				

SÉRIE 1.

Nos DES EXPÉRIENCES.	DATES. — 1873.	COMMENCEMENT de l'expérience.	JOUR ou NUIT. J N	DURÉE.	POIDS de l'air sec à 0° et à 760mm dans l'aspirateur.	POIDS de l'eau.	POIDS de l'acide carbonique.	10 000 AIR NORMAL en poids ont donné : eau.	acide carbonique.	POIDS de l'eau en vapeur dans 1 m³ d'air.
		h m		h m	gr	gr	gr			gr
31	3 janv.	M. 6,30	J	11,53	703,834	3,548	0,315	50,13	4,46	6,51[illegible]
32	7	S. 8	N	12	717,515	3,053	0,332	42,35	4,61	5,4[illegible]
33	10	M. 6,30	J	11,19	696,673	4,303	0,311	61,35	4,43	7,9[illegible]
34	15	S. 8	N	11,52	706,482	3,978	0,319	55,96	4,49	7,2[illegible]
35	17	M. 6,35	J	11,35	717,621	3,968	0,328	54,96	4,54	7,14[illegible]
36	21	S. 8	N	11,49	691,062	2,670	0,312	38,47	4,50	4,[illegible]
37	24	M. 6,30	J	12,18	704,858	3,660	0,310	51,63	4,37	6,7[illegible]
38	3 févr.	S. 8	N	11,47	719,339	2,685	0,328	37,17	4,54	4,8[illegible]
39	6	M. 6,40	J	11,22	724,054	2,601	0,331	35,77	4,55	4,6[illegible]
40	15	M. 6,40	J	11,42	734,028	3,138	0,328	42,54	4,46	5,5[illegible]
41	17	S. 8	N J	17,40	713,452	2,580	0,327	36,01	4,57	4,67[illegible]
42	26	M. 6,45	J	11,12	674,524	4,223	0,293	62,19	4,32	8,00[illegible]
43	26	S. 8	N	12,35	687,670	3,928	0,297	56,77	4,29	7,38[illegible]
44	4 mars	S. 8	N	13,21	689,563	4,688	0,320	67,49	4,60	8,78[illegible]
45	6	M. 6,40	J	10,52	707,645	3,654	0,312	51,35	4,39	6,67[illegible]
46	10	S. 8	N	12,54	697,879	2,972	0,311	42,39	4,44	5,50[illegible]
47	12	M. 6,45	J	10,44	695,061	3,015	0,312	43,17	4,47	5,60[illegible]
48	17	S. 8	N	11,38	698,651	4,298	0,319	61,12	4,53	7,9[illegible]
49	19	M. 6,30	J	11,36	708,711	3,092	0,316	43,42	4,44	5,6[illegible]
50	24	S. 8	N	11,59	696,452	3,912	0,316	55,82	4,52	7,20[illegible]
51	26	M. 6,40	J	11,30	672,396	4,160	0,306	61,46	4,53	7,00[illegible]
52	1er avril	S. 8	N	11,40	707,843	3,765	0,320	52,88	4,49	6,87[illegible]
53	3	M. 6,30	J	11,49	706,152	4,093	0,309	57,60	4,35	7,40[illegible]
54	7	S. 8	N	12,11	703,467	3,075	0,315	43,50	4,46	5,65[illegible]
55	9	M. 6,45	J	10,44	713,435	3,224	0,316	44,96	4,41	5,84[illegible]
56	17	M. 6,30	J	11,20	680,217	5,324	0,317	77,63	4,62	10,117
57	17	S. 7,30	N	11,32	690,934	4,697	0,319	67,49	4,58	8,787
58	21	S. 7,30	N	12,14	712,480	3,738	0,321	52,17	4,48	6,78[illegible]
59	25	M. 6,35	J	11,17	705,587	2,320	0,316	32,76	4,47	4,25[illegible]
60	29	S. 7,30	N	11,22	713,666	3,344	0,336	46,62	4,69	6,05[illegible]
					21 091,251	107,706	9,512	1527,13	134,60	198,537
					703,042 Moyenne.	3,590 Moyenne	0,317 Moy.	50,90 Moyenne	4,48 Moy.	6,617 Moy.

TABLEAU B.)

	VOLUME de l'air sec à 0° et à 760mm avec CO^2; litres et cent. cub.	ACIDE CARBONIQUE en volumes à 0° et à 760mm en cent. cub.	ACIDE CARBONIQUE pour 100 000 volumes d'air atmosphérique.	TEMPÉRATURE de l'air.	PRESSION H°.	DIRECTION du vent.	ÉTAT de l'atmosphère.
	cc 544502	cc 159,7	29,32	° 8,6	751,0	S.-O.	Vent très fort, avec pluie.
	555091	168,1	30,28	2,8	752,6	S. à S.-E.	Vent très fort.
	538960	157,3	29,18	12,2	750,5	S.	Vent très fort; un peu de soleil.
	546551	161,4	29,53	7,1	756,3	S.	Brumeux.
	555170	166,0	29,90	7,7	754,3	S.-O.	Brumeux,
	534622	158,0	29,55	2,1	726,6	S. à S.-O.	Vent fort; 0m,10 de neige.
	545091	156,9	28,77	6,7	738,8	de S. à N.	Soleil par éclaircies.
	556409	166,0	29,82	1,5	749,7	N.-O. fort	Ondées de neige fondue.
	560147	167,4	29,88	0,0	752,3	N.-E.	Neige depuis 9h du matin.
	567860	166,3	29,28	5,4	764,5	N.-O.	Soleil pendant quelques heures.
	551946	165,8	30,03	-1,0	771,2	E.	Gelée pendant la nuit; soleil dans la matinée.
12	521822	148,5	28,45	10,9	729,9	S.	Vent très fort.
	531991	150,2	28,23	5,5	733,7	S.-O.	Vent très fort; averses.
	533467	161,9	30,34	8,2	748,0	S.-O.	Brouillard.
	547447	158,0	28,86	4,8	754,5	N.-O.	Brumeux.
	539804	157,4	29,15	2,7	737,9	O. très fort	Pluie, grêle, tempête.
	537715	158,0	29,38	4,7	737,4	O.	Pluie et grêle le matin.
	540494	161,3	29,84	7,0	746,1	N.-E.	Beau temps.
	548173	160,2	29,21	3,5	746,1	N.	Vent très fort et très froid; temps couvert.
	538703	160,2	29,73	6,8	755,3	E.	Beau temps.
	520183	155,2	29,83	17,3	755,1	E.	Très beau temps.
	547604	161,9	29,56	5,3	758,0	N.-O.	Brouillard.
	546091	156,3	28,61	10,8	760,9	S.-O.	Brouillard léger.
	544218	159,7	29,34	4,0	752,2	N.-O. fort	Pluie et grêle.
	551928	160,2	29,02	6,6	757,5	N.	Quelques ondées, pluie, grêle.
	526237	160,4	30,48	11,6	741,3	S.-E.	Temps lourd et couvert après orage.
	534506	161,3	30,17	8,0	743,9	S.	Petite pluie.
	551191	162,4	29,46	3,4	752,2	N.	Beau temps froid.
	545858	160,2	29,34	3,6	755,3	N.-O.	Vent très froid.
	552116	170,2	30,82	5,6	758,1	N.-O.	Beau temps.
	16316687	4816,4	885,36				
	543889cc Moyenne.	160,5 Moy.	29,51 Moy.				

Série 1

N°s des expériences.	Dates. — 1873.	Commencement de l'expérience.		Jour ou nuit. J N	Durée.	Poids de l'air sec à 0° et à 760mm dans l'aspirateur.	Poids de l'eau.	Poids de l'acide carbonique.	10 000 air normal en poids ont donné : eau.	acide carbonique.	Poids de l'eau en vapeur dans 1mc d'air
			h m		h m	gr	gr	gr			gr
61	2 mai	M.	6,45	J	12,11	692,290	4,158	0,310	59,68	4,45	7,76
62	5	S.	7,10	N	14,7	674,704	4,076	0,303	60,02	4,47	7,80
63	8	M.	6,10	J	12,5	690,720	4,380	0,303	62,98	4,36	8,19
64	13	S.	7,15	N	12,45	696,116	3,061	0,322	43,76	4,61	5,68
65	15	M.	6	J	11,38	676,450	3,398	0,317	49,96	4,65	6,40
66	20	M.	10	J N	23,45	683,155	3,115	0,328	45,36	4,78	5,80
67	23	M.	10,10	J N	24	692,072	5,080	0,317	72,84	4,54	9,4
68	26	M.	11	J N	24	677,977	4,713	0,300	69,00	4,39	8,98
69	29	M.	10,20	J N	23,36	704,483	3,536	0,333	49,92	4,70	6,48
70	3 juin	M.	10	J N	23,48	647,617	5,737	0,303	87,77	4,64	11,45
71	4	S.	6,45	J N	23,35	667,646	6,426	0,316	95,28	4,68	12,44
72	9	M.	10,15	J N	23,30	655,547	4,927	0,304	74,57	4,59	9,71
73	20	M.	10,10	J N	23,54	669,819	5,686	0,310	84,13	4,59	10,97
74	23	M.	6	J	12,12	677,003	5,695	0,304	83,38	4,45	10,87
75	24	S.	7,30	N	12	679,987	6,064	0,301	88,35	4,39	11,52
76	27	M.	6	J	11,36	662,091	6,178	0,293	92,41	4,38	12,061
77	30	M.	6,25	J	11,34	680,571	6,338	0,299	92,22	4,36	12,03
78	4 juill.	S.	6,30	J N	23,41	660,500	6,162	0,299	92,38	4,49	12,05
79	7	S.	6	J N	24,9	663,289	6,259	0,300	93,44	4,49	12,19
80	10	M.	6,15	J	12,20	668,591	"	0,308	"	4,60	"
81	12	M.	5,45	J	12,44	663,444	5,551	0,298	82,93	4,45	10,81
82	15	M.	10	J N	23,43	672,874	5,132	0,300	75,65	4,42	9,85
83	17	S.	6	J N	23,47	663,965	6,571	0,316	97,95	4,71	12,79
84	21	S.	6	J N	23,25	610,485	7,311	0,269	118,30	4,36	15,48
85	24	S.	6	J N	23,47	634,550	5,033	0,287	78,66	4,49	10,25
86	28	S.	6	J N	23,52	667,967	6,203	0,297	91,97	4,40	12,00
87	31	S.	6	J N	24,21	670,798	5,989	0,289	88,46	4,26	11,54
88	6 août	S.	6	J N	23,41	653,483	7,164	0,285	108,39	4,32	14,17
89	9	S.	6	J N	23,27	676,192	4,725	0,296	69,36	4,34	9,03
90	13	S.	6	J N	24,5	670,160	5,608	0,289	82,95	4,27	10,81
91	16	S.	5	J N	23,37	667,250	4,973	0,291	73,94	4,32	9,63
92	20	S.	6	J N	24,20	662,033	6,346	0,283	94,90	4,23	12,39
						21 433,829	165,595	9,670	2460,91	143,18	320,91
						669,807 Moyenne.	5,341 Moyenne	0,302 Moy.	79,38 Moyenne	4,47 Moy.	10,35 Moy.

Tableau C.)

VOLUME de l'air sec à 0° et à 760mm avec CO^2; litres et cent. cub.	ACIDE CARBONIQUE en volumes à 0° et à 760mm en cent. cub.	ACIDE CARBONIQUE pour 100 000 volumes d'air atmosphérique.	TEMPÉRATURE de l'air.	PRESSION H°.	DIRECTION du vent.	ÉTAT de l'atmosphère.
cc	cc		o			
535571	157,0	29,31	12,7	753,2	N.-O.	Très beau soleil.
521966	153,5	29,40	7,8	742,8	S.-O.	Orage la veille.
534353	153,5	28,72	9,0	743,4	S.-O.	Assez beau temps.
538536	163,1	30,28	7,0	757,3	N.-E.	Beau temps.
523324	160,2	30,61	10,6	753,7	N.-E.	Beau soleil.
528515	166,0	31,40	8,9	758,3	N.	Beau temps.
535406	160,2	29,92	11,3	754,8	O.	Vent très fort; pluie.
524496	151,7	28,92	12,2	751,0	S.-O.v. fort	Quelques ondées.
545012	168,4	30,89	7,8	759,6	de N. à S.	Temps couvert à la fin.
501018	153,4	30,61	15,0	749,2	S.-O.	Temps orageux.
516514	159,8	30,93	14,9	748,4	S.-O.	Chaleur et orage.
507150	153,6	30,28	14,7	751,0	S.-O.	Très beau temps.
518192	157,0	30,29	14,0	760,7	S. à S.-O.	Un peu de brouillard dans la matinée.
523745	153,8	29,36	16,0	756,8	O.	Beau soleil.
526051	152,6	29,00	13,6	753,9	S.-O.	Vent très fort; temps couvert.
512207	148,4	28,97	17,8	758,5	S.-O. faible	Temps nuageux.
526502	151,6	28,79	13,8	749,8	S.-O.	Brume et petite pluie; orage la veille.
510979	151,5	29,64	15,9	751,0	S.-O.	Orageux; petites ondées.
513137	152,2	29,66	18,5	755,9	O.	Beau temps : 25° maxima.
517241	155,8	30,12	21,5	753,0	S.-O.	Temps lourd et orageux.
513256	150,9	29,40	16,3	748,9	S.	Nuageux.
520549	151,7	29,14	14,2	755,9	S.-O. fort	Ondées et éclaircies.
513067	159,8	31,10	16,5	754,1	S.-O. fort	Nuageux et lourd.
472282	136,3	28,85	23,9	754,0	S. fort	Beau temps; 30°,6 maxima.
490904	145,3	29,59	17,9	755,2	S.-O.calme	25°,7 maxima.
510753	150,3	29,08	17,5	751,7	S.	Orage pendant la journée.
518058	146,1	28,15	15,8	756,8	de S.-O. à O.	Beau temps.
505545	144,5	28,58	18,0	757,6	O.	Beau temps,
523114	149,8	28,63	12,7	756,8	S.-O. fort	Qq. ondées; la veille, maxima : 33°,6.
518444	146,1	28,18	14,6	757,2	O.	Temps nuageux avec éclaircies.
516195	147,1	28,49	13,9	758,9	O. à N.-O.	Beau temps.
512157	143,3	27,98	16,0	750,5	S. à S.-O.	Pluie la nuit; beau temps après.
16581719	4891,5	944,27				
518178	152,9	29,508				
Moyenne.	Moy.	Moy.				

SÉRIE 2.

N^{os} DES EXPÉRIENCES.	DATES. — 1879.	COMMENCEMENT de l'expérience.	JOUR ou NUIT. J N	DURÉE.	POIDS de l'air sec à 0° et à 760^{mm} dans l'aspirateur.	POIDS de l'eau.	POIDS de l'acide carbonique.	10 000 AIR NORMAL en poids ont donné : acide carbonique.	eau.	POIDS de l'eau en vapeur dans 1^{mc} d'air.
		h m		h m	gr	gr	gr			gr
1	17 juin.	S. 7,30	J	10,56	680,078	....	0,302	4,44	....	....
2	19	M. 7	J	11,13	674,395	....	0,302	4,48	....	....
3	21	M. 7,30	J	7,53	662,517	5,560	0,294	4,40	83,22	10,851
4	23	M. 11	J N	27,25	658,548	....	0,293	4,44	....	....
5	26	S. 4,30	J N	24,44	643,093	6,208	0,302	4,66	95,61	12,481
6	28	M. 10,30	J	7,9	665,078	5,548	0,291	4,33	82,72	10,786
7	30	M. 10,30	J N	23,6	669,237	5,419	0,293	4,35	80,32	10,46[illegible]
8	1er juil.	M. 10,15	J	6,55	672,209	7,025	0,296	4,36	103,42	13,51[illegible]
9	3	M. 10,30	J	7,7	662,595	6,544	0,294	4,40	97,79	12,77[illegible]
10	4	S. 8	N	14,48	678,820	4,962	0,308	4,50	72,56	9,451
11	7	M. 10,30	J	7,5	672,172	6,799	0,297	4,37	100,13	13,07[illegible]
12	7	S. 8	N	10,57	678,927	5,964	0,303	4,43	87,07	11,35[illegible]
13	8	S. 4	J N	25,55	675,995	5,128	0,294	4,32	75,28	9,80[illegible]
14	10	M. 10	J	6,52	671,758	5,404	0,299	4,42	79,80	10,401
15	12	M. 10	J	6,42	664,662	6,114	0,291	4,34	91,14	11,89[illegible]
16	14	S. 8	N	10,33	690,955	5,381	0,314	4,50	77,27	10,06[illegible]
17	15	M. 10,30	J	7,48	670,836	5,849	0,295	4,36	86,43	11,27[illegible]
18	16	S. 4	J N	23,4	658,597	6,083	0,295	4,44	91,51	11,94[illegible]
19	18	S. 8	N	11,59	673,043	6,733	0,345	5,07	99,04	12,93
20	21	M. 10,10	J	6,49	665,404	5,445	0,301	4,48	81,16	10,58[illegible]
21	22	S. 8	N	13,16	686,859	5,563	0,308	4,45	80,34	10,47[illegible]
22	23	M. 10,30	J	7,4	666,353	5,693	0,296	4,40	84,71	11,04[illegible]
23	25	M. 10,15	J	6,49	678,967	5,275	0,287	4,20	77,09	10,04[illegible]
24	28	M. 10	J	7,9	663,055	6,663	0,280	4,18	99,49	12,99
25	28	S. 8	N	15,32	654,821	6,612	0,294	4,45	99,96	13,0[illegible]
26	30	M. 10,30	J	7,5	666,489	7,193	0,293	4,35	106,77	13,9[illegible]
27	30	S. 8	N	12,23	663,134	6,679	0,319	4,76	99,71	13,02
28	31	S. 4	J N	23,32	665,799	7,724	0,313	4,65	114,68	15,00[illegible]
29	2 août.	M. 10	J	6,53	647,163	7,357	0,282	4,31	112,40	14,69
					19381,559	158,925	8681	128,84	2359,62	307,93
					668,329	6,112	0,299	4,44	90,75	11,84
					Moyenne.	Moyenne	Moy.	Moy.	Moyenne	Moy.

Tableau A.)

Nos des expériences.	VOLUME de l'air sec à 0° et à 760mm avec CO^2; litres et cent. cub.	ACIDE CARBONIQUE en volumes à 0° et à 760mm en cent. cub.	ACIDE CARBONIQUE pour 100 000 volumes d'air atmosphérique.	TEMPÉRATURE de l'air.	PRESSION H'.	DIRECTION du vent.	ÉTAT de l'atmosphère.
	cc	cc		o			
1	535019	152,6	28,52	16,3	742,5	S. O.	Pluie, temps orageux.
2	530624	153,0	28,83	18,6	751,9	S. à S.-O.	Nuageux.
3	512387	148,7	29,02	18,0	749,0	S. fort	Pluie après-midi.
4	509318	148,1	29,07	13,8	745,5	S.-O.	Pluie.
5	497365	153,0	30,76	18,0	752,0	S.-O.	Soleil ardent; maxima 23°8.
6	514368	147,1	28,59	18,2	751,3	S.-O. à O.	Orage le matin; beau temps après.
7	517585	148,6	28,71	14,7	746,3	S. fort	Pluie.
8	519883	149,8	28,81	17,0	741,8	S. à S.-O.	Vent fort; pluie.
9	512448	149,0	29,07	16,1	741,5	S.-O. t. fort	Bourrasques; pluie.
10	524996	155,9	29,69	12,2	751,0	O. très fort	Temps froid et rude.
11	519854	150,3	28,91	14,4	749,4	S.-O.	Pluie fine persistante.
12	525079	153,6	29,25	14,0	745,6	S.-O.	Pluie continue.
13	522811	149,0	28,49	12,7	743,7	S. à S.-O.	Bourrasques, averses.
14	519534	151,4	29,14	14,4	750,1	S.-O. fort	Beau temps.
15	514046	147,3	28,65	19,0	747,9	S. faible	Orageux; petite pluie.
16	534381	158,7	29,69	12,2	746,2	S.-O.	Pluie.
17	518822	149,4	28,79	14,5	748,8	O.	Nuageux.
18	509356	149,5	29,35	16,4	748,6	S.	Orageux; ondées et pluie.
19	520528	174,6	33,54	14,5	753,0	N.	*Brouillard intense.*
20	514620	152,2	29,57	13,0	742,2	S.-O à. O.	Tempête; averses sur averses.
21	531213	155,9	29,34	12,7	752,9	N.-O.	Temps brumeux.
22	515354	149,8	29,06	15,4	755,1	N.-O.	Temps calme; nébuleux.
23	525110	145,4	27,68	15,0	757,1	O. à N.-O.	Éclaircies.
24	512804	141,6	27,61	19,6	759,5	S.-O. faible	Calme et chaud soleil.
25	506435	149,0	29,42	18,1	757,9	S.-O. S. S-E.	Beau soleil; chaleur.
26	515459	148,6	28,82	20,4	753,2	O.	Beau temps; soleil un peu voilé.
27	512864	161,6	31,50	18,1	751,6	S.-O.	Nuageux.
28	514906	158,5	30,78	18,6	750,5	S.-O.	Ondées suivies de soleil.
29	500513	142,9	28,55	22,7	753,5	E. à N.-E.	Belle journée.
	15007702	4395,1	849,21				
	517506	151,5	29,28				
	Moyenne	Moy.	Moy.				

SÉRIE 2

N[os] des expériences.	Dates. — 1879.	Commencement de l'expérience.	Jour ou nuit. J N	Durée.	Poids de l'air sec à 0° et à 760mm dans l'aspirateur.	Poids de l'eau.	Poids de l'acide carbonique.	10000 air normal en poids ont donné : acide carbonique.	eau.	Poids de l'eau en vapeur dans 1[mc] d'air.
		h m		h m	gr	gr.	gr			gr.
30	4 août.	S. 8	N	12,14	677,481	5,390	0,315	4,61	78,93	10,28
31	6	M. 10,30	J	6,44	666,541	5,212	0,287	4,28	77,58	10,11
32	7	S. 4	J N	22,34	682,775	6,004	0,305	4,43	87,16	11,37
33	9	M. 10,15	J	6,44	674,503	5,712	0,293	4,31	83,97	10,9
34	11	M. 10,15	J	6,48	651,948	8,346	0,283	4,29	126,39	16,55
35	12	S. 4	J N	24,24	661,901	6,473	0,300	4,50	96,84	12,64
36	13	S. 8	N	11,54	680,600	6,863	0,315	4,58	99,83	13,03
37	16	M. 10	J	6,40	662,170	5,984	0,291	4,35	89,56	11,68
38	18	M. 10	J	6,47	669,253	6,110	0,289	4,28	90,46	11,80
39	19	S. 8	N	12,3	663,187	7,173	0,315	4,69	107,00	13,98
40	21	S. 8	N	12,4	672,431	6,456	0,315	4,65	95,09	12,41
41	22	S. 8.	N	12,10	677,583	6,265	0,315	4,61	91,61	11,95
42	23	M. 10	J	7,5	665,122	7,077	0,298	4,44	105,28	13,75
43	26	M. 6,30	J	11,41	670,613	5,191	0,293	4,34	76,81	10,00
44	27	S. 8	N	12,8	659,036	7,590	0,316	4,75	113,85	14,89
45	29	M. 6,30	J	11,43	682,634	....	0,303	4,43	....	......
46	30	M. 10	J	6,38	665,425	5,540	0,281	4,19	82,56	10,76
47	1er sept.	S. 8	N	12,3	696,063	4,313	0,320	4,57	61,58	8,01
48	2	M. 9,45	J	6,35	676,740	4,718	0,284	4,16	69,23	9,01
49	3	M. 10,15	J	6,24	665,262	5,943	0,286	4,27	88,54	11,55
50	3	S. 8	N	11,46	695,779	4,979	0,363	5,18	71,05	9,25
51	5	S. 4,30	J N	23,52	670,743	7,067	0,336	4,96	104,26	13,62
52	8	M. 9.45	J	6,36	666,008	5,458	0,294	4,38	81,28	10.59
53	10	S. 8	N	12,13	692,920	4,890	0,328	4,71	70,07	9,12
54	12	S. 4	J N	24,11	657,720	6,297	0,305	4,60	94,83	12,37
55	16	S. 8	N	11,50	684,864	....	0,331	4,83	....	......
56	18	M. 6,30	J	11,51	676,835	....	0,335	4,95	....	......
57	22	S. 8	N	12,12	688,099	....	0,320	4,66	....	......
58	24	M. 6,30	J	11,45	690,558	....	0,311	4,50	....	......
59	25	S. 8	N	12,9	699,426	3,869	0,329	4,69	55,01	7,1
					20244,220	148,920	9,256	136,19	2198,77	286,91
					674,807 Moyenne.	5,956 Moyenne	0,308 Moy.	4,53 Moy.	87,95 Moyenne	11,47 Moy.

(Tableau B.)

N° des expériences.	Volume de l'air sec à 0° et à 760mm avec CO^2; litres et cent. cub.	Acide carbonique en volumes à 0° et à 760mm en cent. cub.	Acide carbonique pour 100 000 volumes d'air atmosphérique.	Température de l'air.	Pression. H.	Direction du vent.	État de l'atmosphère.
	cc	cc		o			
30	523960	159,3	30,40	13,4	753,4	S.-O.	Nuit fraîche; abondante rosée.
31	515500	145,5	28,22	15,4	751,2	S.-O.	Averses et éclaircies.
32	528055	154,4	29,23	14,7	751,2	S.-O.	Averses et temps brumeux.
33	521657	148,3	28,42	16,0	752,0	O. à N.-O.	Belle journée après pluie.
34	504213	143,4	28,44	20,2	752,9	S.-E. faible	Chaleur humide.
35	511911	152,1	29,71	20,0	748,7	S.-E. à N.-O.	Légère brume; beau temps.
36	526373	159,3	30,26	15,0	753,5	S.-O.	Brumes et ondées.
37	512119	147,2	28,74	15,4	745,8	S.-O.	Temps orageux; averses.
38	517597	146,4	28,28	14,0	747,2	S.-O.	Averses sur averses.
39	512906	159,3	31,05	18,4	748,3	S.-O.	Chaleur humide; nuageux.
40	520055	159,7	30,70	14,7	748,5	S.-O.	Belle nuit.
41	524040	159,5	30,43	15,0	750,8	S.-O.	Nuageux; petite pluie après orage.
42	514403	151,0	29,35	18,2	749,9	S.-O. fort	Pluie.
43	518649	148,3	28,59	16,4	749,2	S.-O. t. fort	Averses et éclaircies.
44	509695	160,1	31,41	17,0	744,7	S. à S.-O.	Vent t. fort; temps brumeux; pluie.
45	527945	153,2	29,01	17,8	751,9	S.-O.	Éclaircies.
46	514037	142,3	27,65	16,8	754,0	S. à S.-O.	Temps calme; soleil pâle.
47	538332	161,9	30,07	8,2	764,0	N.-E.	Belle nuit; clair de lune.
48	523387	143,6	27,43	17,0	763,1	N. à N.-E.	V. faible; belle journée sans nuages.
49	514510	145,1	28,20	20,2	758,3	N. à N.-E.	Très belle journée.
50	538112	183,8	34,15	10,3	755,2	N.	*Brouillard très intense.*
51	518749	170,3	32,82	15,8	747,3	N.-O.	Brumeux et éclaircies.
52	515087	148,8	28,88	17,8	746,2	S.	Petites ondées.
53	535901	166,2	31,01	10,8	755,2	O. à S.-O.	Pluie fine.
54	508678	154,6	30,39	16,6	747,2	S.-O.	Temps couvert et petite pluie.
55	529671	167,6	31,64	14,2	749,9	S.-E.	Brumeux et brouillard.
56	523461	169,8	32,43	19,5	751,6	S.	Orageux; éclaircies.
57	532172	162,2	30,47	11,4	746,7	O. à S.-O.	Vent fort; temps couvert.
58	534074	157,4	29,47	15,7	745,1	S.-O. t. fort	Tonnerre; éclaircies.
59	540933	166,8	30,83	6,4	761,9	O.	Calme beau temps; clair de lune.
	15656780	4687,4	897,68				
	521892 Moyenne.	156,2 Moy.	29,92 Moy.				

SÉRIE 2.

Nos DES EXPÉRIENCES.	DATES. — 1879.	COMMENCEMENT de l'expérience.	JOUR ou NUIT. J N	DURÉE.	POIDS de l'air sec à 0° et à 760mm dans l'aspirateur.	POIDS de l'eau.	POIDS de l'acide carbonique.	10 000 AIR NORMAL en poids ont donné : acide carbonique	eau.	POIDS de l'eau en vapeur dans 1mc d'air.
		h m		h m	gr	gr	gr			gr
60	27 sept.	M. 9,45	J	6,27	680,706	5,272	0,308	4,49	76,85	10,014
61	29	S. 8	N	12,12	691,313	5,500	0,327	4,69	78,93	10,286
62	2 oct.	M. 9,45	J	6,56	682,624	5,457	0,303	4,40	79,30	10,336
63	2	S. 8.	J N	18,56	684,286	4,161	0,303	4,40	60,44	7,862
64	3	S. 8.	N	12,7	700,304	4,339	0,330	4,68	61,57	8,011
65	7	M. 9,45	J	7,6	680,556	4,622	0,295	4,30	67,45	8,781
66	7	S. 8	N	12,7	705,581	4,388	0,324	4,56	61,80	8,041
67	9	S. 2	J N	24,6	701,930	4,447	0,313	4,42	62,95	8,191
68	10	S. 7,45	N	12,14	708,309	4,229	0,333	4,67	59,35	7,719
69	11	M. 9,45	J	7,6	699,087	4,252	0,314	4,46	60,45	7,864
70	13	S. 7,45	N	12,11	711,483	4,686	0,336	4,69	65,43	8,516
71	15	M. 9,45	J	7,12	705,317	3,996	0,313	4,40	56,33	7,325
72	16	S. 2	J N	23,29	705,623	3,576	0,324	4,56	50,42	6,552
73	20	S. 2	J N	24,11	697,497	3,842	0,313	4,45	54,78	7,122
74	22	M. 9,45	J	7,10	994,624	4,794	0,314	4,48	68,54	8,923
75	23	S. 7,45	N	12,11	686,274	5,536	0,321	4,63	80,02	10,430
76	24	M. 9,50	J	7,11	679,862	6,014	0,312	4,54	87,68	11,437
77	27	M. 9,40	J	6,47	688,782	4,829	0,309	4,46	69,62	9,065
78	27	S. 7,45	N	12,9	711,539	4,172	0,340	4,74	58,29	7,581
79	28	S. 3	J N	24,12	718,035	3,653	0,341	4,72	50,61	6,578
80	29	S. 7,30	N	12,12	706,646	3,889	0,333	4,68	54,73	7,115
81	30	M. 9,40	J	6,58	706,230	3,598	0,333	4,69	50,68	6,587
82	3 nov.	S. 7,40	N	12,8	713,969	4,310	0,326	4,54	60,00	7,805
83	4	M. 9,45	J	6,45	712,964	3,400	0,326	4,54	47,46	6,166
84	5	S. 2,30	J N	23,38	711,841	3,617	0,326	4,56	50,55	6,569
85	7	S. 7,40	N	12,1	723,837	3,374	0,375	5,15	46,39	6,027
86	8	M. 9,40	J	6,55	710,636	4,747	0,327	4,56	66,35	8,637
87	10	S. 7,40	N	12	711,391	4,379	0,332	4,63	61,17	7,959
88	11	M. 9,40	J	6,46	695,957	4,147	0,315	4,49	59,23	7,704
89	12	S. 2,30	J N	24,3	710,096	2,315	0,326	4,58	32,49	4,215
90	13	S. 7,40	N	11,52	719,148	2,428	0,342	4,73	33,64	4,365
91	14	M. 9,40	J	6,52	715,886	2,569	0,323	4,50	35,75	4,640
					22472,333	134,538	10,353	146,39	1909,25	248,423
					702,260	4,204	0,324	4,57	59,66	7,763
					Moyenne.	Moyenne	Moy.	Moy.	Moyenne	Moy.

TABLEAU C.)

N° DES EXPÉRIENCES	VOLUME de l'air sec à 0° et à 760mm avec CO^2; litres et cent. cub.	ACIDE CARBONIQUE en volumes à 0° et à 760mm en cent. cub.	ACIDE CARBONIQUE pour 100 000 volumes d'air atmosphérique	TEMPÉRATURE de l'air.	PRESSION. H°.	DIRECTION du vent.	ÉTAT de l'atmosphère.
	cc	cc		°			
60	526455	155,9	29,61	14,2	760,0	O.	Beau temps.
[illegible]	534658	165,4	30,93	12,0	756,7	S.	Temps couvert.
[illegible]	527938	153,2	29,01	15,5	752,0	O. à S.-O.	Averses et éclaircies.
63	529224	153,2	28,94	8,0	758,7	O. à S.-O.	Éclaircies; nuageux.
[illegible]	541612	166,8	30,79	7,4	760,5	O. à S.-O.	Belle nuit; clair de lune.
[illegible]	526339	149,0	28,30	17,1	761,6	N. à N.-E.	V. t. faible; beau soleil sans nuages
[illegible]	545693	163,8	30,01	6,4	763,5	N. à N.-E.	Nuit brumeuse.
[illegible]	542869	158,1	29,12	10,1	762,8	N. à N.-E.	Temps sec couvert et froid.
[illegible]	547803	168,4	30,74	6,8	765,0	N.	Beau temps; rosée.
[illegible]	540670	158,6	29,33	12,1	765,1	N. à N.-E.	Belle matinée.
[illegible]	550258	170,0	30,89	7,8	758,5	E.	Couvert et brouillard.
[illegible]	545488	158,1	28,98	7,8	754,4	N.	Vent très froid et averses.
[illegible]	545725	163,8	30,01	8,1	755,0	N. à S.-O.	Averses.
73	538441	158,1	29,38	9,1	748,1	O.	Accalmie après tempête.
[illegible]	537219	158,6	29,52	9,4	753,5	S.-O.	Nuageux avec brume et pluie fine.
[illegible]	530761	162,2	30,55	11,3	751,7	S.-O.	Pluie et brouillard.
76	525800	157,6	29,97	13,1	750,3	S.-O.	Couvert et lourd; petite pluie.
[illegible]	532701	156,5	29,37	14,0	754,4	S.-E. faible	Belle journée; éclaircies.
[illegible]	550301	171,7	31,20	5,3	756,5	E.	Brumeux.
[illegible]	555395	172,5	31,06	4,3	755,2	E. à N.-E.	Froid et brumeux.
[illegible]	546517	168,4	30,81	7,0	756,2	E. as. fort	Très brumeux.
[illegible]	546105	168,4	30,83	7,0	756,3	N. à N.-E.	Couvert avec brumes au lointain.
[illegible]	552180	165,0	29,88	8,0	765,2	N.-E.	Averses.
[illegible]	551403	164,6	29,85	7,0	766,2	N.-E. faible	Nuageux; couvert un peu de brume.
[illegible]	550534	165,0	29,97	7,0	765,5	O. à N.-O.	Vent fort; nuageux.
[illegible]	559812	189,6	33,86	5,5	767,8	N.	*Brouillard.*
[illegible]	549603	165,2	30,05	10,0	767,3	O. à S.-O.	Temps calme; nuageux.
[illegible]	550186	167,9	30,51	6,0	757,1	S.-O.	Forte bruine pendant la nuit.
[illegible]	538249	159,2	29,57	9,0	755,2	O. à S.-O.	Nuageux avec éclaircies.
[illegible]	549185	165,0	30,04	5,3	754,7	N. à N.-O.	Vent t. fort; nuageux avec éclaircies.
[illegible]	556185	172,8	31,06	4,0	759,3	N. à N.-O.	Très grand vent.
[illegible]	553662	163,5	29,53	6,0	759,4	N. à N.-O.	Nuageux avec éclaircies.
	17379093	5236,1	963,67				
	543218	163,6	30,11				
	Moyenne.	Moy.	Moy.				

Série 3.

Nos des expériences.	Dates. — 1880.	Commencement de l'expérience.	Jour ou nuit. J N	Durée.	Poids de l'air sec à 0° et à 760mm dans l'aspirateur.	Poids de l'eau.	Poids de l'acide carbonique.	10 000 air normal en poids ont donné : acide carbonique.	eau.	Poids de l'eau en vapeur dans 1me d'air.
		h m		h m	gr	gr	gr			gr
1	19 juin	M. 9,50	J	7,31	646,840	″	0,290	4,41	″	″
2	22	S. 8	N	13,18	671,254	5,713	0,311	4,59	84,39	11,004
3	23	S. 3	J N	23,18	673,565	″	0,311	4,61	″	″
4	25	S. 8	N	12,54	671,039	5,586	0,334	4,94	82,57	10,763
5	26	M. 9,40	J	6,53	667,126	5,538	0,303	4,50	82,33	10,733
6	28	S. 8	N	12, 1	673,950	5,631	0,324	4,76	82,85	10,803
7	29	M. 9.30	J	6,48	658,582	6,621	0,292	4,38	99,53	12,999
8	30	S. 3	J N	23,40	667,300	6,174	0,311	4,61	91,67	11,963
9	2 juill.	S. 8	N	12, 2	665,744	5,913	0,320	4,76	88,03	11,484
10	3	M. 9,45	J	6,53	678,547	6,134	0,305	4,46	89,59	11,688
11	6	S. 8	N	11,56	677,229	5,736	0,326	4,78	83,98	10,951
12	7	S. 3	J N	23,30	666,550	5,566	0,309	4,60	82,81	10,797
13	8	S. 8	N	11,52	671,919	5,132	0,309	4,56	75,80	9,875
14	9	M. 9,50	J	7, 4	669,076	5,564	0,293	4,35	82,47	10,757
15	10	M. 10,30	J	7, 7	664,306	5,258	0,293	4,38	78,53	10,234
16	12	M. 10,20	J	7, 4	670,045	5,447	0,292	4,33	80,63	10,511
17	14	S. 2,45	J N	24,35	661,829	7,428	0,310	4,63	110,98	14,511
18	16	M. 9,45	J	7,18	646,289	8,461	0,293	4,47	129,22	16,927
19	16	S. 8	N	11,54	668,868	7,711	0,338	5,00	113,97	14,906
20	17	M. 10,25	J	7, 8	657,055	8,496	0,295	4,44	127,65	16,719
21	22	M. 9,50	J	9,22	661,412	6,724	0,288	4,31	100,63	13,144
22	23	S. 8	N	12, 7	657,361	6,196	0,353	5,33	93,37	12,187
23	24	M. 10, 5	J	7,11	659,811	6,920	0,295	4,43	103,79	13,560
24	26	S. 3	J N	23,54	665,292	″	0,297	4,47	″	″
25	27	S. 8	N	12, 2	670,031	6,096	0,310	4,58	90,16	11,76[illegible]
26	29	M. 9,30	J	7,35	663,144	6,913	0,286	4,27	103,17	13,478
27	31	M. 9,50	J	7,24	660,889	4,965	0,284	4,27	74,56	9,713
28	3 août	M. 9,50	J	7,38	664,412	5,407	0,288	4,30	80,72	10,522
29	6	M. 9,45	J	6,40	659,894	6,855	0,287	4,30	102,81	13,431
30	9	M. 10	J	7	664,308	5,376	0,283	4,22	80,27	10,465
31	11	M. 10	J	7, 5	665,652	6,108	0,281	4,19	90,92	11,864
32	13	M. 10	J	6,52	658,743	7,787	0,289	4,34	116,8[illegible]	15,284
33	14	M. 10	J	7, 3	673,490	7,921	0,302	4,44	116,24	15,207
34	18	M. 10	J	6,55	650,422	7,349	0,281	4,27	111,71	14,609
35	19	M. 10	J	6,56	644,523	8,010	0,284	4,35	122,75	16,06[illegible]
36	21	M. 10,15	J	6,50	659,238	7,792	0,289	4,33	116,81	15,28[illegible]
37	28	M. 9,45	J	6,59	671,001	7,915	0,291	4,29	116,58	15,25[illegible]
					24576,736	220,443	11,147	166,25	3288,31	429,44[illegible]
					664,236 Moyenne.	6,483 Moyenne	0,301 Moy.	4,49 Moy.	96,71 Moyenne	12,63[illegible] Moy.

(SEUL TABLEAU.)

N° DES EXPÉRIENCES.	VOLUME de l'air sec à 0° et à 760mm avec CO^2; litres et cent. cub.	ACIDE CARBONIQUE en cent. cub. à 0° et à 760mm	ACIDE CARBONIQUE pour 10000 volumes d'air atmosphérique.	TEMPÉRATURE de l'air.	PRESSION H°	DIRECTION du vent	ÉTAT de l'atmosphère
	cc	cc		o			
1	500263,7	146,7	29,32	20,0	745,4	S.	Belle journée; soleil.
2	519145,3	157,4	30,31	14,4	748,6	O.	Temps couvert.
3	520932,0	157,3	30,19	13,3	746,5	S.-O.	Averses.
4	518978,3	169,1	32,58	13,2	748,8	S.-O. et N.	Brume; temps orageux.
5	515952,6	153,2	29,67	15,4	750,4	N. à N.-O.	Soleil; belle journée.
6	521230,2	163,8	31,42	14,0	757,1	N. à S.-O.	Brume de nuit; rosée abondante le matin.
7	509344,1	147,6	28,97	17,2	755,5	O. faible	Beau soleil.
8	516087,1	157,3	30,47	15,9	746,8	S.-O.	Orageux; averses.
9	514883,6	161,9	31,44	15,0	748,8	S.-O	Averses pendant la nuit.
10	524785,5	154,6	29,45	17,6	747,1	S.-O. fort	Pluie d'orage; tonnerre.
11	523766,1	165,1	31,52	13,4	750,4	S.-O.	Nuageux et pluie.
12	515507,1	156,5	30,35	14,0	746,1	S. à S.-O.	Fréquentes averses.
13	519659,5	156,3	30,07	12,8	748,9	S.-O.	Couvert; nuageux.
14	517460,2	148,5	28,69	19,5	749,0	S. à S.-O.	Ondées orageuses; vent fort.
15	513771,1	148,5	28,90	16,2	751,3	S.-O. à O.	Averses et éclaircies.
16	518210,2	148,0	28,56	16,5	758,1	S.-O.	Soleil; brise fraîche.
17	511855,7	156,8	30,63	20,3	755,7	O. à S.-O.	Deux orages pendant l'expérience.
18	499836,8	148,3	29,66	22,0	754,2	S.	Orageux; chaleur lourde.
19	517290,3	171,2	33,09	16,8	753,6	S. à S.-O.	*Brouillard intense.*
20	508163,4	149,5	29,41	22,6	753,6	S.-O.	Journée chaude; orage.
21	511533,4	145,9	28,52	17,0	751,8	N.-E.	Soleil voilé.
22	508400,4	178,9	35,18	16,2	751,2	O.	*Calme; brume de chaleur.*
23	510294,6	149,4	29,27	23,8	750,2	O. à N.-O	Journée chaude; ciel nuageux.
24	514533,5	150,6	29,26	17,0	742,2*	S.-O.	Tempête violente avec tonnerre.
25	518109,3	156,8	30,25	16,0	749,9	S.-O. faible	Temps calme; très belle nuit.
26	512873,0	144,9	28,25	22,3	743,8	S.-O. fort	Pluie d'orage; tonnerre.
27	511128,8	144,0	28,17	16,6	749,8	S.-O.	Orageux avec éclaircies.
28	513853,3	145,8	28,37	17,5	751,9	O. frais.	Soleil; belle journée.
29	510358,8	145,2	28,45	18,5	744,5	O. à S.-O.	Temps lourd et pluvieux.
30	513772,6	143,0	27,83	18,2	755,2	N.-O.	Belle journée; soleil.
31	514812,0	142,5	27,68	19,2	758,7	N.-E.	Soleil ardent; vent frais.
32	509409,3	146,3	28,71	17,8	754,1	N. à N.-E.	Vent faible; éclaircies.
33	520874,5	153,1	29,39	16,4	753,6	N.-E.	*Bruine et brouillard.*
34	503033,5	142,2	28,26	23,0	753,3	N.-E.	Soleil très chaud; belle journée.
35	498471,2	143,6	28,80	19,3	752,1	N.-E. faible	Orage lointain; soleil voilé.
36	509852,2	146,2	28,67	21,8	752,8	N. à N.-E fr.	Soleil très chaud.
37	518949,5	147,4	28,40	18,0	756,7	N. tr. faible	Couvert et un peu brumeux.
	19007541,7	5643,4	1098,16				
	513717,3 Moyenne.	152,5 Moy.	29,68 Moy.				

* Minimum absolu du mois de juillet.

La lecture de ces Tableaux fait ressortir la concordance des résultats partiels; on ne trouve aucune variation dans le chiffre des dix-millièmes; et si l'on excepte les temps de brouillard, la plus grande différence observée entre les *maxima* et les *minima* est de 3 ou 4 pour 100 000 en volume.

Je n'ai jamais obtenu, même à Paris, la proportion de $\frac{4}{10000}$ et je ne parle ici que pour mémoire du chiffre de 6 *dix-millièmes*, en volume, encore plus inexact.

Après sept ans d'intervalle, je retrouve dans l'air la même proportion d'acide carbonique et, comme l'indique le résumé des observations présenté dans le Tableau ci-joint, 220 expériences *à la station des Champs*, dans les conditions météorologiques les plus variées, ont donné une *moyenne générale* de 29,62 acide carbonique pour 100 000 volumes d'air atmosphérique, sec à 0° et à 760.

TABLEAU RÉSUMÉ DES OBSERVATIONS.

Station des champs; altitude : 100m.

NUMÉRO de la série.	NOMBRE d'expériences.	VOLUME de l'air sec à 0° et à 760 avec CO^2; litres et centim. cubes.	ACIDE carbonique en centim. cubes, à 0° et à 760.	ACIDE carbonique pour 100 000 volumes d'air sec, à 0° et à 760.
Série 1..........	92	532.906cc	156,8cc	29,42
Série 2..........	91	527.539	157,1	29.77
Série 3..........	37	513.717	152.5	29.68
Total........	220	1574.162	466.4	88.87
Moyenne générale en volume..................		524.720cc	155.5cc	29,62

Comme moyenne générale, en poids, on a trouvé 4,52 acide carbonique pour 10000 d'air sec, à 0° et à 760 :

POIDS de l'air sec à 0° et à 760 dans l'aspirateur.	POIDS de l'acide carbonique.	10000 AIR en poids, ont donné :
gr 678,294	gr 0,307	4,52 ac. carbonique.
Moyennes de 220 expériences.		

Dans les Tableaux qui résument les observations des 3 séries, j'ai désigné comme *air normal* le poids de l'air sec à 0° et à 760, auquel était ajoutée la proportion d'eau, en vapeur, qu'il contient au moment de l'expérience.

La moyenne de l'acide carbonique pour 10000 d'*air normal*, en poids, était de 4,49, chiffre différant, à peine, de la proportion 4,52, que je viens d'inscrire.

La durée des expériences a varié entre douze heures, pendant la nuit ou le jour, et sept heures; de 9^h du matin à 4^h du soir, par les journées de soleil. Des observations furent aussi prolongées pendant vingt-quatre heures, afin d'obtenir directement des *moyennes* : 42 de ces expériences, ayant duré de 23 à 24 heures, ont fourni la *moyenne* de 29,76 acide carbonique, pour 100000, en volume.

TABLEAU DES MINIMA ET DES MAXIMA.

Série 1.

Minimum absolu : 27,98, expérience n° 92; 20 août 1873. Durée 24^h,20; vent de S. à S.-O., beau temps et pluie.

Maximum absolu : 31,40, expérience n° 66; 20 mai 1873. Durée 23^h,45; vent du N., beau temps.

Série 2.

Minimum absolu : 27,43, expérience n° 48; 2 septembre 1879. Durée 6h,35 de jour; vent du N. à N.-E., sans nuages.

Maximum absolu : 34,15, expérience n° 50; 3 septembre 1879. Durée 11h,46 nuit; vent du N., *brouillard très intense*.

Série 3.

Minimum absolu : 27,68, expérience n° 31; 11 août 1880. Durée 7h,5 de jour; vent du N.-E., soleil ardent.

Maximum absolu : 35,18, expérience n° 22; 23 juillet 1880. Durée 12h,7 nuit; vent O., *temps calme, brume de chaleur*.

On remarquera avec intérêt que dans la série 2, le maximum absolu 34,15 signalé le 3 septembre succède, après vingt-quatre heures d'intervalle, au minimum de 27,43 obtenu par une belle journée de soleil.

Un *brouillard très intense*, avec vent du Nord, avait amené cette perturbation subite dans la proportion du gaz carbonique.

L'examen attentif des Tableaux montre, en effet, que les *maxima* observés correspondent toujours à des temps de *brouillard* ou de *brume*. Douze expériences faites dans ces conditions, en 1879, ont donné une moyenne de 31,66; dans la série de 1880, on a obtenu 32,33 comme moyenne de 5 observations pendant les nuits calmes, avec brouillard ou brume.

La vapeur *vésiculaire* qui constitue le *brouillard* peut sans doute condenser une petite proportion d'acide carbonique dans un volume déterminé d'air; cependant je n'ai pu trouver aucune relation à établir entre l'état hygrométrique de l'atmosphère et la proportion de l'acide carbonique.

Il serait, peut-être, plus rationnel d'admettre que pendant le calme absolu qui accompagne le brouillard, l'air, pour ainsi dire confiné, subit l'influence directe des

émanations de la terre, et des phénomènes dus à l'action des plantes, ou des masses de matières organiques, en voie de décomposition.

L'air recueilli pendant la nuit contient plus d'acide carbonique que pendant le jour : 28,91 dans 100 000, en volume, est la proportion trouvée pour le jour, entre 9h du matin et 4h du soir, comme moyenne de 42 observations faites en 1879; 30,84 est la proportion pour la nuit; il est vrai que plusieurs nuits brumeuses sont comprises dans cette moyenne de 31 observations.

Théodore de Saussure, en 1816, et plus récemment M. Boussingault, ont signalé très nettement cette influence du jour et de la nuit. *Cependant, en présence des nombreuses anomalies que présentaient les observations partielles*, notre éminent confrère *croyait devoir déclarer que, pour admettre cette opinion d'une manière définitive, il convenait d'attendre de nouvelles recherches* (¹).

J'espère que les résultats publiés aujourd'hui viennent apporter la solution attendue.

Nous venons d'établir que les *maxima* ont été obtenus, soit pendant la nuit, soit par des temps de brouillard ou de brume. Les *minima* correspondent, au contraire, à des journées sans nuages avec beau soleil.

En jetant les yeux sur les observations inscrites du 29 juillet au 28 août 1880, dans une belle saison d'été, on trouvera une série de douze expériences dont la moyenne se fixe à 28,41, avec un *minimum absolu* de 27,68.

L'influence de l'insolation se manifeste ainsi par une diminution notable dans la proportion de l'acide carbonique.

Ces résultats se trouvent opposés à ceux de M. Théodore de Saussure qui admettait que *la quantité d'acide*

(¹) *Annales de Chimie et de Physique*, 3ᵉ série, t. X, p. 465.

carbonique contenue dans l'atmosphère est beaucoup plus grande en été qu'en hiver (¹).

Le grand vent du Sud-Ouest, qui domine dans nos contrées, amène souvent la pluie ou les tempêtes; il met fin, ordinairement, au régime des *minima*. Les nombres moyens de 29 ou de 30, sont alors soudainement atteints.

On admet généralement que la condensation de la vapeur d'eau, dans l'air, entraîne vers le sol une certaine proportion de l'acide carbonique atmosphérique, mis en dissolution. Volontiers, j'admettais aussi la réalité de ce phénomène de restitution et d'échange, qui nous apparaît si vraisemblable; cependant je n'ai pu constater aucun changement appréciable dans le volume du gaz carbonique de l'air, à la suite de pluies d'orages, ou même pendant une période de grandes pluies.

Quant à la vapeur d'eau atmosphérique, elle varie entre des limites étendues, suivant la température de l'air et suivant son état de saturation. Voici les chiffres extrêmes fournis par mes observations :

	Eau, en poids, pour 10 000 air normal.	Poids de l'eau, en vapeur, dans 1^{mc} d'air.	
Série 1.		gr	
Maximum absolu..	118,30	15,480	21 juillet 1873
Minimum » ..	32,76	4,250	25 avril 1873
Série 2.			
Maximum absolu..	126,39	16,552	11 août 1879
Minimum » ..	32,49	4,215	12 nov. 1879
Série 3.			
Maximum absolu..	129,22	16,927	16 juillet 1880
Minimum » ..	74,56	9,713	31 juillet 1880

Le poids moyen de l'eau, en vapeur, dans 1^{mc} d'air a été

(¹) *Annales de Chimie et de Physique*, t. II, p. 203.

de 10gr,440 pour l'ensemble de 209 dosages, dans les 3 séries d'observations.

Influence de la végétation.

Les observations simultanées et comparatives, sous bois et dans les récoltes, montrent que la diffusion des gaz est pour ainsi dire instantanée; les variations dans la proportion de l'acide carbonique sont à peine appréciables.

Vingt-sept expériences dans un jeune bois-taillis, bien feuillu, ont donné une moyenne de 29,17 acide carbonique pour 100000 d'air en volume; tandis qu'on obtenait 29,02 aux mêmes heures, à la station des champs.

L'air puisé dans une très belle récolte de trèfle rouge en fleurs, au mois de juin, contenait 28,98 pour 100000; on trouvait pendant ce temps 29,15 à la station normale.

Une prise d'air établie à 0m,30 au-dessus du sol, dans un champ d'orge garni de luzerne, en pleine végétation, au mois de juillet, donne pour moyenne de l'acide carbonique 28,29; à la station des champs, on trouve 29,33 pour 100000 en volume.

Dans ces dernières expériences, le phénomène de *réduction* devient très sensible; sans doute, il eût été plus facile encore à saisir si la prise de l'air ne s'était trouvée, forcément, trop rapprochée d'un sol, chaud et humide, qui devait émettre, lui-même, de l'acide carbonique.

Nous avons présenté en deux Tableaux tous les résultats numériques.

Le premier de ces Tableaux résume les observations faites simultanément à la *station des bois* et à la *station des champs;*

Le deuxième comprend les observations poursuivies dans le champ de trèfle incarnat et dans l'orge, mélangée de luzerne.

Influence de la végétation.

STATION

N^{os} DES EXPÉRIENCES.	DATES. — 1872.	COMMENCEMENT de l'expérience.	JOUR ou NUIT. J N	DURÉE.	POIDS de l'air sec à 0° et à 760^{mm} dans l'aspirateur.	POIDS de l'eau.	POIDS de l'acide carbonique.
		h '		h '	gr	gr	gr
1	9 sept.	M. 7, 5	J	12,53	666,046	6,297	0,291
2	10	S. 7,40	N	13,15	670,751	5,969	0,303
3	13	S. 7,30	J N	16,50	662,973	6,529	0,303
4	18	S. 7,30	N	12,43	676,211	5,414	0,306
5	21	M. 6, 5	J	11,35	692,374	4,410	0,303
6	23	S. 7,30	N	13,50	676,927	4,037	0,305
7	26	M. 6,20	J	11,43	701,555	4,347	0,303
8	27	S. 7	N	14,32	671,524	5,584	0,300
9	1er oct.	M. 6,18	J	11,18	673,972	5,297	0,304
10	2	S. 7	N	11,50	668,243	6,832	0,303
11	5	M. 6	J	11,13	692,425	5,217	0,305
12	8	M. 6	J	11,31	687,392	4,983	0,315
13	9	S. 7	N	11,57	701,203	4,781	0,315
14	12	M. 6	J	11,37	694,591	4,290	0,304
15	14	S. 7	N	11,24	699,996	3,636	0,329
16	17	M. 6	J	11,33	679,647	4,864	0,306
17	18	S. 7	N	12, 8	700,505	3,991	0,313
18	21	S. 7	N	12,17	682,537	4,892	0,308
19	23	M. 6	J	12,16	694,104	4,723	0,331
20	25	S. 7	N	12	686,226	4,117	0,300
21	29	S. 7	N	12,28	686,236	4,672	0,301
22	12 nov.	M. 6	J	11,34	711,482	3,913	0,311
23	21	M. 6	J	11,39	691,429	5,214	0,302
	1873.						
24	10 août	M. 6	J	11,34	671,975	5,455	0,296
25	14	M. 6	J	12, 8	657,231	6,354	0,286
26	17	M. 6	J	11,47	656,197	4,263	0,282
27	21	M. 6	J	11,43	654,123	7,190	0,284
					18407,875	137,271	8,209
					681,773 Moyenne.	5,084 Moyenne.	0,304 Moyenne

DES BOIS.

Expériences comparatives.

N^os DES EXPÉRIENCES.	10 000 AIR NORMAL en poids ont donné : eau.	acide carbonique.	POIDS de l'eau en vapeur dans 1mc d'air.	VOLUME de l'air sec à 0° et à 760mm avec CO^2 ; litres et cent. cub.	ACIDE CARBONIQUE en cent. cub. à 0° et à 760mm.	ACIDE CARBONIQUE pour 100 000 volumes d'air atmosphérique.	EXPÉRIENCES comparatives, station des Champs, CO^2 pour 100 000 air en volumes.	N^os DES EXPÉRIENCES à la station des Champs.
			gr	cc	cc			Série 1.
1	93,62	4,32	12,220	515264	147,2	28,56	28,63	1
2	88,16	4,48	11,502	518909	153,5	29,58	30,09	2
3	97,47	4,53	12,729	512894	153,5	29,92	Nulle.	//
4	79,39	4,48	10,349	523133	154,7	29,57	29,13	3
5	63,26	4,35	8,233	535633	153,5	28,65	28,55	4
6	59,25	4,48	7,708	523687	154,6	29,52	29,30	5
7	61,55	4,30	8,009	542732	153,5	28,28	28,40	6
8	82,43	4,43	10,748	519505	151,8	29,22	29,09	7
9	77,94	4,48	10,159	521401	154,2	29,57	29,00	8
10	101,15	4,49	13,215	516969	153,4	29,67	29,75	9
11	74,75	4,38	9,739	535672	154,6	28,86	28,75	10
12	71,93	4,54	9,370	531785	159,3	29,95	29,57	11
13	67,69	4,46	8,813	542466	159,3	29,36	29,10	12
14	61,35	4,35	7,983	537347	153,9	28,64	28,38	13
15	51,64	4,67	6,714	541540	166,4	30,72	30,47	14
16	71,02	4,46	9,250	525790	154,7	29,42	28,95	15
17	56,62	4,44	7,364	541925	158,4	29,22	29,04	16
18	71,13	4,48	9,264	528026	155,8	29,50	29,36	17
19	67,56	4,73	8,797	536984	167,4	31,17	30,67	18
20	59,61	4,34	7,755	530876	151,8	28,59	28,90	19
21	67,59	4,35	8,800	530884	152,3	28,68	28,92	20
22	54,67	4,34	7,109	550414	157,3	28,57	28,81	21
23	74,81	4,34	9,747	534901	153,0	28,60	28,38	22
24	80,49	4,36	10,493	519852	149,8	28,81	28,63	89
25	95,70	4,30	12,496	508444	144,5	28,42	28,18	90
26	64,42	4,27	8,397	507642	142,9	28,15	28,49	91
27	108,67	4,29	14,208	506040	143,7	28,39	27,98	92
	2003,97	119,44	261,171	14240715	4155,0	787,59	754,52	
	74,22 Moyenne.	4,42 Moyenne.	9,673 Moyenne.	527433 Moyenne.	153,8 Moyenne	29,17 Moyenne	29,02 Moyenne.	

Influence de la végétation. TRÈFLE INCARNAT.

Nos DES EXPÉRIENCES.	DATES. — 1873.	COMMENCEMENT de l'expérience.	JOUR ou NUIT. J N	DURÉE.	POIDS de l'air sec à 0° et à 760mm dans l'aspirateur.	POIDS de l'eau.	POIDS de l'acide carbonique.
					PRISE D'AIR DANS LA RÉCOLTE		
		h m		h m	gr	gr	gr
1	23 juin	M. 6	J	12,20	671,172	7,336	0,291
2	24	S. 7,30	N	12,23	674,459	6,180	0,302
3	27	M. 6,10	J	12	667,282	6,882	0,289
4	30	M. 6,15	J	12	677,469	7,058	0,298
5	4 juillet	S. 6,50	J N	24,13	653,198	6,369	0,301
					3343,580	33,825	1,481
					668,716 Moyenne.	6,765 Moyenne.	0,296 Moyenne.
					PRISE D'AIR DANS LE CHAMP		
6	10 juillet	M. 6, 5	J	12,29	662,895	7,875	0,284
7	12	M. 6,10	J	12	655,135	6,944	0,280
8	15	M. 6	J	12,16	667,520	6,227	0,290
9	18	M. 6	J	12, 5	664,407	7,350	0,286
10	22	M. 6	J	12	618,277	9,302	0,268
11	25	M. 6	J	12	625,344	6,844	0,270
12	29	M. 6	J	12, 9	657,862	7,443	0,291
13	1er août	M. 6	J	12, 6	663,986	6,467	0,284
14	7	M. 6	J	12, 7	648,088	8,103	0,282
					5863,514	66,555	2,535
					651,501 Moyenne.	7,395 Moyenne.	0,281 Moyenne.

Orge, Luzerne. *Expériences comparatives.*

Nos DES EXPÉRIENCES.	POIDS de l'eau en vapeur dans 1mc d'air.	10 000 AIR NORMAL en poids ont donné : eau.	acide carbonique.	VOLUME de l'air sec à 0° et à 760mm avec CO^2 ; litres et cent. cub.	ACIDE CARBONIQUE en cent. cub. à 0° et à 760mm.	ACIDE CARBONIQUE pour 100 000 volumes d'air atmosphérique.	EXPÉRIENCES comparatives, station des Champs, CO^2 pour 100 000 air en volumes.	Nos DES EXPÉRIENCES à la station des Champs.
de Trèfle incarnat.								
1	gr 14,128	108,073	4,306	cc 519228,6	cc 147,3	28,36	29,36	Série 1. 74
2	11,844	90,76	4,44	521777,0	153,0	29,32	29,00	75
3	13,331	102,04	4,28	516219,0	146,2	28,32	28,97	76
4	13,466	103,06	4,36	524102,3	151,0	28,81	28,79	77
5	12,603	96,53	4,56	505332,5	152,2	30,11	29,64	78
	65,372	500,463	21,946	2586659,4	749,7	144,92	145,76	
	13,074 Moyenne.	100,092 Moyenne.	4,389 Moyenne.	517331,8 Moyenne.	149,9 Moyenne	28,98 Moyenne	29,15 Moyenne.	
d'Orge, avec Luzerne.								
6	15,356	117,36	4,23	512823,9	143,6	27,99	30,12	80
7	13,701	104,84	4,23	506820,7	142,0	28,01	29,40	81
8	12,058	92,38	4,31	516403,7	146,9	28,44	29,14	82
9	14,290	109,37	4,26	513994,2	145,0	28,21	31,10	83
10	19,447	148,16	4,27	478308,5	135,8	28,39	28,85	84
11	14,147	108,22	4,28	483775,4	136,9	28,29	29,59	85
12	14,624	111,84	4,37	508935,0	147,1	28,90	29,08	86
13	12,589	96,42	4,24	513667,5	143,9	28,01	28,15	87
14	16,161	123,42	4,29	501370,8	142,4	28,39	28,58	88
	132,382	1012,01	38,48	4536099,7	1283,6	254,63	264,01	
	14,709 Moyenne.	112,43 Moyenne.	4,27 Moyenne.	504011,08 Moyenne.	142,6 Moyenne	28,29 Moyenne	29,33 Moyenne.	

PARIS, RUE DE VIGNY,

Nos DES EXPÉRIENCES.	DATES. — 1873.	COMMENCEMENT de l'expérience.	JOUR ou NUIT. J N	DURÉE.	POIDS de l'air sec à 0° et à 760mm dans l'aspirateur.	POIDS de l'eau.	POIDS de l'acide carbonique.
				h '	gr	gr	gr
1	21 mai.	M. 10	J N	74	889,692	6,056	0,416
2	27	M. 10	J N	79,40	994,114	5,815	0,461
	1875.						
3	8 mai.	M. 10	J N	80,41	992,404	"	0,465
4	15	M. 6	J	14,56	687,426	"	0,325
5	25	M. 10	J N	79,50	987,382	"	0,452
6	31	M. 6	J N	20,26	979,209	"	0,436
	1879.						
7	15 janvier	S. 1	J N	11	406,180	"	0,206
8	17	M. 11	J N	84,15	1028,173	"	0,546
9	27	M. 10,5	J N	59,20	723,812	"	0,389
10	4 fevrier	M. 11	J N	78,42	1011,079	"	0,505
11	13	M. 6,30	J N	72,2	890,629	"	0,442
12	26	S. 3	J N	87,15	1120,142	"	0,552
13	19 mars.	Midi 15	J N	19,30	884,887	4,802	0,454
14	3 avril.	M. 6	J N	15,26	788,145	4,183	0,393
15	8	S. 3	J N	71	890,115	5,438	0,442
16	25	M. 6	J	14,30	884,517	4,940	0,431
17	2 mai.	M. 6	J	14,38	1002,401	4,270	0,470
18	5	S. 3	J N	80	1003,018	"	0,458
19	10	M. 6	J	15	996,694	3,039	0,472
20	12	S. 3	J N	71,20	896,727	5,770	0,446
21	19	M. 6,5	J	14,42	978,838	6,586	0,458
22	24	M. 6	J	14,10	992,370	5,934	0,463
					20027,954	56,833	9,672
					910,361	5,166	0,439
					Moyenne.	Moyenne.	Moyenne.

PARC MONCEAU.

N°s des expériences.	10000 air normal en poids ont donné : acide carbonique.	eau.	Poids de l'eau en vapeur dans 1mc d'air.	Volume de l'air sec à 0° et à 760mm avec CO^2; litres et cent. cub.	Acide carbonique en cent cub. à 0° et à 760mm.	Acide carbonique pour 100 000 volumes d'air atmosphérique.	Après l'hiver. Mois de mai.
1	4,64	67,57	gr 8,798	cc 688294,2	cc 210,3	30,55	30,55
2	4,61	58,12	7,561	769076,2	233,2	30,32	30,32
3	4,68	"	"	767756,6	235,6	30,69	30,69
4	4,72	"	"	531816,4	164,4	30,95	30,95
5	4,57	"	"	763637,5	228,8	29,95	29,95
6	4,45	"	"	757536,8	220,7	29,13	29,13
7	5,07	"	"	314241,4	104,3	33,19	"
8	5,31	"	"	795460,6	276,5	34,75	"
9	5,37	"	"	559989,7	196,9	35,16	"
10	4,99	"	"	782218,8	255,3	32,63	"
11	4,96	"	"	689032,2	223,9	32,49	"
12	4,92	"	"	866591,6	279,2	32,21	"
13	5,12	53,94	7,016	684367,3	229,6	33,54	"
14	4,98	52,76	6,862	609548,0	198,9	32,63	"
15	4,96	60,69	7,899	688410,8	223,6	32,48	"
16	4,76	55,51	7,221	684081,1	213,3	31,18	"
17	4,69	42,39	5,507	775252,4	238,0	30,69	30,69
18	4,57	"	"	775729,6	232,0	29,90	29,90
19	4,74	30,40	3,942	770838,6	239,0	31,00	31,00
20	4,97	63,93	8,319	693525,0	225,8	32,55	32,55
21	4,68	66,83	8,699	757029,0	231,7	30,60	30,60
22	4,64	59,44	7,731	767494,3	234,2	30,51	30,51
	106,40	611,58	79,555	15491928,1	4895,2	697,10	366,84
	4,83	55,50	7,232	704178,5	222,5	31,68	30,57
	Moyenne.	Moyenne.	Moyenne.	Moyenne.	Moyenne.	Moyenne.	Moyenne.

Un fait intéressant est encore signalé dans un de mes registres, au 16 septembre 1873.

La présence d'un troupeau de trois cents moutons au pâturage, dans le voisinage de l'appareil, pendant une belle journée calme, s'est révélée par une augmentation notable dans la proportion de l'acide carbonique : on a obtenu 31,78 pour 100000, en volume. Il est vrai que l'air était puisé à $1^{m},50$ au-dessus du sol.

A Paris, rue de Vigny, près du parc Monceau, pendant le mois de mai, alors que les feux commencent à s'éteindre, la proportion d'acide carbonique se règle à une moyenne de 30,57 pour 100000 parties d'air en volume, cette moyenne déduite des observations que j'ai faites, pendant les années 1873, 1875 et 1879.

Un *maximum* de 35,16 a été obtenu le 27 janvier 1879, pendant la période de la plus active combustion, dans les foyers; le *minimum* 29,13 est à la date du 31 mai 1875.

Les détails inscrits dans le Tableau des pages 208 et 209 montrent que mes expériences, à Paris, se sont prolongées souvent pendant plusieurs jours de suite, afin d'établir de bonnes moyennes.

Deux aspirateurs, d'une capacité de 100^{lit} chacun, étaient installés dans mon laboratoire; en les faisant fonctionner alternativement, on pouvait obtenir un écoulement d'eau très régulier et correspondant à un volume d'air exactement déterminé, en prenant les soins ordinaires. La prise d'air se faisait sur le toit de la maison, sans pouvoir éviter le voisinage de quelques cheminées.

Dans une Communication faite à l'Académie le 5 janvier 1880 (¹), M. Marié-Davy, directeur de l'Observatoire météorologique de Montsouris, a présenté les résultats

---

(¹) *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. XC, p. 32.

analytiques obtenus pendant quatre années dans cet établissement par M. Albert Lévy et son aide M. Allaire. Ces résultats ont été insérés, chaque mois, dans les *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*. On peut y voir que la quantité de gaz carbonique trouvée dans 100000 parties d'air, en volume, oscille entre 22 et 36. M. le directeur de l'Observatoire *croit pouvoir expliquer ces variations du gaz carbonique par les changements d'allure des grands courants aériens. Ce courant deviendrait ainsi un des éléments de la prévision du temps à longue échéance*.... A partir du mois d'octobre dernier, et spécialement du 24 de ce mois, les observateurs de Montsouris voient baisser d'une manière très accentuée la proportion d'acide carbonique renfermée dans l'air. « *C'était*, pour eux, *l'indice d'un changement complet s'opérant dans le mode de circulation de l'atmosphère dans nos régions*. »

Je n'ai pas à discuter ici la valeur de cette hypothèse, mais je dois faire remarquer que les variations de 22 à 36, signalées par M. Marié-Davy, sont en complet désaccord avec mes expériences. En outre, je n'ai trouvé aucune diminution anormale dans la proportion de l'acide carbonique du 2 octobre au 14 novembre 1879. Pendant cette période, trente analyses ont donné une moyenne de 30,1 acide carbonique, en volume, pour 100000 parties d'air; ce chiffre est plutôt un peu plus élevé que celui de la moyenne générale. La diminution du gaz carbonique, annoncée comme *un signe du temps*, ne s'est donc pas manifestée dans notre contrée.

Dès l'année 1816, les savants les plus éminents se sont préoccupés de l'influence du *mouvement des atmosphères* sur la composition de l'air. Théodore de Saussure publiait alors ses observations *sur les variations du gaz acide carbonique dans l'air*. Cette publication souleva une discussion scientifique qui reste encore aujourd'hui pleine

d'intérêt; en la relisant, j'ai été vivement frappé de la critique si judicieuse et si vraie adressée par Gay-Lussac.

Je partage absolument l'opinion de cet illustre physicien sur *la diffusion uniforme de l'acide carbonique,* et, ne pouvant l'exprimer aussi bien et avec autant d'autorité que lui-même, je transcris ici les quelques lignes insérées, sous forme de Note, dans les *Annales de Chimie et de Physique* (t. II, p. 200).

« ... Il est très raisonnable de dire que l'air est toujours en mouvement, soit dans le sens horizontal, soit dans le sens vertical, et que le même lieu est alternativement baigné, dans des espaces de temps peu considérables, par l'air des pôles et par celui des tropiques. Il faut que le vent soit bien faible pour qu'il ne parcoure que 6 lieues à l'heure, et néanmoins, dans cette supposition, il ne lui faudrait que quinze heures pour parcourir la distance qui sépare Paris de Genève et pas huit jours pour venir du pôle ou de l'équateur en France. Un mouvement aussi rapide de l'air et les courants continuels ascendants et descendants suffisent pour produire une diffusion uniforme de l'acide carbonique dans l'atmosphère, quoique les sources de ce gaz soient très variables sur la surface de la Terre, et nous ne pensons pas qu'on l'ait jamais conçue autrement. »

Cependant, je tiens encore à expliquer ma pensée *sur la diffusion uniforme de l'acide carbonique*. En reproduisant cette formule trouvée par Gay-Lussac, j'ai voulu, comme lui, indiquer l'état d'équilibre, pour ainsi dire permanent, dans lequel se trouvent les différents gaz qui constituent notre atmosphère. Est-ce à dire que je ne reconnais pas les causes de diminution ou d'augmentation du gaz carbonique et de l'oxygène? Mes expériences sont là pour démontrer que j'ai cherché à saisir l'importance de ces variations, pour l'acide carbonique, en recueillant l'air à analyser dans les conditions les plus différentes : soit au

centre des *foyers de réduction*, au milieu des récoltes en végétation, sous l'influence des rayons solaires; soit au centre des *foyers de production*, dans une grande ville, comme Paris, près d'usines et de maisons dont les cheminées émettent, jour et nuit, des torrents d'acide carbonique.

Le *minimum* absolu a été de 27,99 pour 100000, en volume, le 10 juillet 1873, pendant le jour, dans un champ d'orge avec luzerne, *foyer de réduction*.

Le *maximum* absolu, 35,16 a été obtenu le 27 janvier 1879, à Paris, *foyer de production*, dans son intensité.

Nous ferons remarquer que ces deux résultats numériques représentent des proportions *extrêmes*. En effet, les *minima* au-dessous de 28 sont exceptionnels et on peut considérer comme accidentels les *maxima* de 35; il est vrai que l'on retrouve ce dernier chiffre par les temps de brouillard : mais c'est encore un cas exceptionnel.

Les oscillations normales, dans la proportion de l'acide carbonique, se font généralement entre 28 et 30 pour 100000 d'air, en volume. Ces oscillations sont plus soudaines et plus nombreuses pendant la saison d'été. Mais les forces naturelles, agissant toujours avec une constante et admirable harmonie, tendent à équilibrer la proportion de l'acide carbonique dans l'atmosphère, en ramenant cette proportion vers la grande moyenne de 29,62, qui semble établie par nos recherches.

Enfin, comme conclusion pratique, j'ajouterai que, si l'on veut étudier les relations qui peuvent exister entre ces variations et les différents états de l'atmosphère, on devra employer des méthodes rigoureuses, permettant d'affirmer, tout au moins, l'exactitude des *cent-millièmes*.

De son côté, M. Franz Schulze, à Rostock, avait commencé, dès l'année 1863, des recherches sur la proportion de l'acide carbonique dans l'air.

Il avait cru reconnaître qu'il existe une relation entre les oscillations de l'acide carbonique de l'air, les changements dans la direction des vents et les variations de temps en général. Mais ces premiers essais ne furent pas satisfaisants.

De 1868 à 1871, M. Schulze entreprit des observations journalières, sur la proportion de l'acide carbonique dans l'air, à Rostock.

Voici les résultats moyens pour chacune de ces années :

	Acide carbonique dans 10000 volumes d'air.
	vol
1868, dernier trimestre.......	2,8943
1869, année entière..........	2,8668
1870, »	2,9052
1871, six premiers mois......	3,0126

Moyenne générale : 2,9197.

Un très court extrait, publié par M. Grandeau dans le *Journal d'Agriculture pratique* ([1]), avait suffi pour faire connaître ces résultats, qui devaient m'intéresser tout particulièrement. En effet, ils se sont trouvés pleinement confirmés, chaque jour, par mes observations personnelles, poursuivies dans une autre contrée, avec d'autres moyens.

Il m'importait donc beaucoup de pouvoir apprécier, dans son ensemble, le travail de M. Schulze et spécialement la méthode analytique qu'il avait adoptée. Je fis traduire son Mémoire.

Pour doser l'acide carbonique de l'air, M. Schulze a d'abord procédé, suivant les errements en usage, en faisant passer, au moyen d'un aspirateur, un certain volume d'air à travers des appareils d'absorption contenant de l'eau de

---

([1]) Année 1873, t. II, p. 10.

baryte ; il opérait sur 25^{lit} d'air, titrait la solution barytique avant et après l'expérience, et déduisait l'acide carbonique absorbé, de la différence des deux titrages. Plus tard, à partir du 1er décembre 1869, il reconnut que le procédé de Pettenkofer, convenablement modifié, lui permettait d'arriver au même degré d'exactitude que précédemment, en opérant sur 4^{lit} d'air seulement.

Voici, d'après M. Schulze lui-même, la description de cette méthode.

« Le flacon, de la contenance de 4^{lit}, qui devait servir aux expériences, fut placé sur le balcon du laboratoire, situé sur l'une des grandes places de la ville. A l'aide d'un soufflet, on introduisit chaque fois de l'air, pendant un temps suffisamment long ; l'ouverture du flacon était fermée, à l'air libre, avec une lame de caoutchouc. On notait les indications fournies par le thermomètre et le baromètre. Le flacon était porté à la place où se trouvait la burette ; la lame de caoutchouc était percée avec la pointe d'écoulement de la burette à l'aide de laquelle on introduisait dans le flacon 10^{cc} de solution de baryte correspondant à peu près à 20^{mgr} d'acide oxalique. On nouait aussitôt une lame de caoutchouc intacte, sur celle qui avait été percée ; on secouait à plusieurs reprises. Enfin on ne titrait que le lendemain matin le contenu des deux flacons, qui avaient servi aux essais du matin et du soir.

» Pour faire ce titrage, on enlève la lame de caoutchouc supérieure, on fait pénétrer par l'ouverture de la lame inférieure la pointe d'un entonnoir effilé. A l'aide de cet entonnoir, on fait tomber dans le flacon deux à trois gouttes de teinture de curcuma, puis environ 25^{cc} d'eau bouillante. L'eau sert en partie à détacher la solution de baryte adhérente aux parois internes du flacon, en partie à augmenter le volume de cette solution, de manière que l'on puisse mieux observer la réaction du curcuma. Enfin, on titre volumétriquement la baryte non combinée en laissant

écouler de la burette, par l'ouverture du caoutchouc, la quantité convenable de solution d'acide oxalique. »

Relativement à l'approximation des résultats obtenus, M. Schulze pense doser $\frac{1}{30}$ de milligramme d'acide carbonique. « Si la solution d'acide oxalique contient, dit-il, 2^{gr} d'acide oxalique cristallisé par litre, soit 2^{mgr} par centimètre cube, et si une goutte, correspondant à $\frac{1}{24}$ de centimètre cube, suffit pour terminer la réaction (ce qui a lieu quand le liquide du flacon est décoloré), cela correspond à $\frac{1}{12}$ de milligramme d'acide oxalique ou $\frac{1}{34}$ de milligramme d'acide carbonique. »

On ne saurait apprécier l'exactitude de ce procédé sans l'avoir mis en pratique, et, malgré son extrême sensibilité, je dois dire que j'ai éprouvé, tout d'abord, un sentiment de très grande réserve, en voyant que M. Schulze avait fini par opérer sur un volume d'air réduit à 4^{lit} seulement. Toutefois la concordance des résultats révèle une remarquable habileté chez ce savant et laborieux observateur.

Comme moyenne d'une longue série d'expériences, M. Schulze a trouvé $2^{vol},9197$ d'acide carbonique dans 10 000 volumes d'air.

Ce chiffre est sensiblement inférieur à ceux qu'avaient donné, avant lui, un grand nombre d'observateurs, et notamment Th. de Saussure et M. Boussingault.

Les travaux de ces deux maîtres ont une telle autorité, que M. Schulze, ne voulant pas mettre en doute l'exactitude des résultats qu'ils avaient obtenus, se demanda s'il ne fallait pas attribuer les différences, en moins, qu'il constatait, à une imperfection de son procédé.

« C'est la faiblesse seule des résultats qui fait émettre, à M. Schulze, un doute sur l'exactitude du procédé, lorsqu'il compare ses résultats à ceux obtenus par des hommes aussi éminents que Th. de Saussure et Boussingault. »

Ainsi s'exprime M. Schulze.

Cherchant alors à expliquer, par des causes locales, te-

nant à la situation même de Rostock, le faible taux d'acide carbonique obtenu, M. Schulze se trouve amené à déclarer que l'eau de la mer, en absorbant constamment l'acide carbonique, tend à faire diminuer sa proportion dans l'air.

La question intéressait directement M. Schlœsing qui, le premier, a fait connaître le rôle que joue la *dissociation* du bicarbonate de chaux, contenu dans l'eau des mers, pour le maintien de l'acide carbonique atmosphérique, en quantité constante. J'ai donc cru devoir lui communiquer le Mémoire du savant allemand, en le priant de discuter ses conclusions, sur l'influence de l'eau de la mer.

Voici la note que M. Schlœsing a bien voulu rédiger et qu'avec son assentiment je publie en son entier.

NOTE DE M. SCHLŒSING.

« M. Schulze chercha d'abord à savoir si l'abondance des pluies pouvait entraîner une diminution dans la proportion de l'acide carbonique. L'expérience directe lui montra qu'il n'en était pas ainsi.

» En effet il n'a trouvé par litre d'eau de pluie qu'environ $1^{mgr},073$ d'acide carbonique, résultat qu'il était facile de prévoir en appliquant à ce cas particulier la loi générale de l'absorption des gaz par les liquides : si un litre d'eau dissout environ son volume d'acide carbonique sous la tension d'une atmosphère, il en dissoudra $0^{lit},0003$ sous une tension de $0^{atm},0003$, qui est celle de l'acide carbonique dans l'atmosphère. Ces $0^{lit},0003$ correspondent à peu près à $0^{mgr},6$; si M. Schulze en trouve un peu plus, l'excès doit être attribué au carbonate d'ammoniaque dissous par la pluie.

» Selon M. Schulze, la proximité de la mer serait une cause d'abaissement du taux de l'acide carbonique dans l'air ; la mer absorberait de l'acide carbonique ; l'air marin serait plus pauvre que l'air des continents.

» Quelques expériences lui ont paru de nature à fortifier cette hypothèse. Il a fait passer un courant d'hydrogène pur dans 500^{cc} d'eau de mer de la Baltique et a réussi à leur enlever de 3^{mgr} à 5^{mgr} d'acide carbonique. L'eau ainsi dépouillée reprenait la quantité d'acide carbonique perdue quand on l'agitait avec des volumes d'air renouvelés. Il semblait donc que l'eau de mer pût réellement dissoudre l'acide carbonique en plus grande proportion que l'eau pure. M. Schulze a encore extrait de l'acide carbonique de l'eau de mer, en la soumettant à l'ébullition; il en a recueilli ainsi de 11^{mgr} à 13^{mgr} par litre.

» D'ailleurs, « les essais faits jusqu'à ce jour n'ont pas » montré, dit-il, à quel principe l'eau de mer devait sa pro- » priété d'absorption. » Il s'est demandé si cette propriété n'était pas due à la présence des sels que l'eau de mer tient en dissolution, et a essayé, à ce point de vue, des dissolutions de chlorures de sodium, de calcium et de magnésium ; ces essais n'ont conduit à aucun résultat.

» M. Schulze a trouvé enfin qu'en évaporant un certain volume d'eau de mer et reprenant par un égal volume d'eau pure le résidu obtenu, on a une dissolution beaucoup moins propre à l'absorption de l'acide carbonique que le liquide primitif. Il pense « qu'une explication de ce fait pourrait être trouvée dans la combinaison des solutions de chlorure de magnésium avec les *carbonates de chaux et de magnésie* qui se trouvent en faible quantité dans l'eau de mer, et l'état amorphe de ces derniers se modifiant par l'ébullition. » Voilà la première et la seule fois que le mot de *carbonate* paraît dans le Mémoire de M. Schulze ; il aurait dû y tenir une place plus considérable. Les carbonates jouent, en effet, un rôle important dans les variations du taux d'acide carbonique de l'atmosphère et des mers.

» J'ai montré que lorsqu'on expose de l'eau, tenant en suspension un carbonate neutre terreux, à l'action d'une

atmosphère plus ou moins riche en acide carbonique, une certaine quantité de ce gaz est fixée par le carbonate pour former du bicarbonate qui est dissous. Une loi mathématique régit ce phénomène. A chaque taux d'acide carbonique de l'atmosphère considérée correspond une proportion déterminée de bicarbonate formé. L'équilibre étant établi, si ce taux croît ou décroît, la quantité de bicarbonate varie dans le même sens, jusqu'à ce que l'acide carbonique ait dans l'atmosphère une tension donnée; cette tension, qui a une valeur bien définie pour chaque température, est précisément la *tension de dissociation* du bicarbonate dont il s'agit pour cette même température. J'ai donné l'expression de la loi mathématique qui préside à ces décompositions et ces absorptions dans le cas du carbonate de chaux et dans celui du carbonate de baryte.

» Ces faits fournissent à la fois l'explication des anomalies présentées par les expériences de M. Schulze et une conception rationnelle des relations qui existent entre les taux de l'acide carbonique dans les mers et dans l'atmosphère.

» Il y a de l'acide carbonique dans l'air; donc les carbonates terreux de l'eau de mer ne sont pas neutres : ils comprennent des bicarbonates. Lorsque M. Schulze faisait passer de l'hydrogène dans de l'eau de mer, il mettait ces bicarbonates en présence d'une atmosphère dans laquelle la tension de l'acide carbonique était nulle. Ces bicarbonates se décomposaient partiellement et cédaient de l'acide carbonique. Cette décomposition est lente; c'est pourquoi, après avoir fait passer un grand volume d'hydrogène, il n'extrayait que de 3^{mgr} à 5^{mgr} d'acide carbonique par 500^{cc} d'eau de mer.

» Mais, ainsi qu'il l'avait remarqué, l'extraction de ce gaz était incomplète, et s'il avait prolongé l'expérience, il en aurait obtenu davantage. En agitant ensuite le liquide avec de l'air, il lui rendait l'acide carbonique dont il l'avait dépouillé et reconstituait les bicarbonates détruits.

» Lorsqu'il faisait bouillir de l'eau de mer, il décomposait les mêmes bicarbonates plus rapidement. C'est pourquoi il recueillait plus d'acide carbonique.

» Lorsqu'il reprenait par l'eau pure le résidu de l'évaporation de l'eau de mer et agitait le liquide avec de l'air, il y avait une quantité d'acide carbonique absorbée moindre que celle qui avait été d'abord abandonnée. C'est que l'ébullition avait précipité des carbonates, qui n'absorbaient que très lentement l'acide carbonique.

» En réalité, il y a dans l'eau de mer (du moins dans l'Océan; je n'ai pas examiné l'eau de la Baltique, qu'on sait être beaucoup moins salée) $98^{mg},5$ d'acide carbonique total par litre. Cet acide carbonique est engagé, pour la majeure partie, dans des bicarbonates. Une cause quelconque abaisse-t-elle le taux de ce gaz dans l'atmosphère, les bicarbonates en fournissent; dans le cas contraire, les carbonates neutres en absorbent.

» Ainsi, la mer n'est pas, comme le pensait M. Schulze, une cause constante d'absorption de l'acide carbonique aérien, mais tantôt elle en cède, tantôt elle en prend. Son voisinage n'est pas l'origine d'un abaissement du taux normal, d'un trouble dans l'atmosphère. Bien au contraire, par les échanges qui s'accomplissent entre elle et l'air, elle nous apparaît comme concourant à maintenir la constance de la proportion de l'acide carbonique aérien, et comme jouant le rôle d'un grand régulateur.

» Mais la condition essentielle que doit remplir tout régulateur agissant comme réservoir est de posséder un approvisionnement de l'élément à régler, fluide, calorique ou force vive, beaucoup plus considérable que les quantités de cet élément qui constituent les variations. A l'égard de l'acide carbonique, la mer satisfait certainement à cette condition.

» En admettant, en effet, qu'étendue sur toute la surface du globe en une couche uniforme la mer ait une

profondeur de 1000m; et que l'atmosphère, dans toutes ses parties, renferme en volume $\frac{3}{10000}$ d'acide carbonique, on trouve que la quantité de ce gaz tenue en réserve par les eaux marines et pouvant s'en exhaler en vertu de la dissociation, est dix fois supérieure à celle qui existe dans l'air. Quoique ce calcul n'ait rien d'absolu, il autorise certainement à conclure que la mer est beaucoup plus riche que l'atmosphère en acide carbonique disponible et doit dès lors jouer le rôle de régulateur que je lui prête. »

Chacun aura lu, avec intérêt, la note de M. Schlœsing : tout en réfutant l'hypothèse présentée par M. Schulze, pour justifier ses résultats numériques, il expose de nouveau très nettement le système des échanges incessants qui s'accomplissent entre l'eau des mers et l'air atmosphérique.

Au moment de terminer ces longues recherches, je me trouve heureux de voir qu'elles ont pu déterminer un progrès dans l'étude d'une question qui intéresse l'histoire de l'atmosphère et des grands phénomènes qui s'y rattachent.

Déjà de nouvelles observations ont apporté un contingent de faits bien étudiés : j'espère que, suivant le désir exprimé si noblement par son illustre Secrétaire perpétuel, M. Dumas, l'Académie voudra protéger la mission d'un certain nombre d'observateurs placés sur des points divers et éloignés du globe, opérant simultanément par des procédés comparables, en vue d'obtenir *la solution du problème de philosophie naturelle que présente la détermination de la proportion de l'acide carbonique de l'atmosphère, dans le temps présent.*

Cette œuvre viendrait compléter la nôtre. Elle intéresse les progrès et la grandeur de la Science; notre bonne volonté et tous nos vœux lui sont acquis.

RECHERCHES SUR LES PROPORTIONS D'ACIDE CARBONIQUE CONTENUES DANS L'AIR;

Par MM. A. MÜNTZ et E. AUBIN.

I.

L'étude de la composition de l'atmosphère est une de celles qui ont le plus attiré l'attention des savants. Un nombre considérable de travaux a été entrepris sur les proportions d'oxygène et d'azote que renferme l'air. Les plus importants, pour ne parler que de ceux dans lesquels le plus haut degré de précision a été atteint, sont ceux de MM. Dumas et Boussingault et de Regnault. Ces savants illustres ont montré, par des méthodes irréprochables, que les deux gaz qui constituent la grande masse de l'atmosphère ne subissaient, dans leurs proportions, que des variations extrêmement faibles, dues principalement à des influences locales. Ces données sont acquises à la science ; il n'y a pas lieu, dans l'état actuel de nos connaissances, de soumettre à de nouvelles études un sujet si bien élucidé. L'étude de l'acide carbonique de l'air, qui a été l'objet d'un bien plus grand nombre de recherches, n'a pas abouti, jusqu'à présent, à des résultats aussi nets. Depuis que la présence de ce gaz, dans l'atmosphère, a été signalée et que le rôle immense qu'il accomplit dans la nature a été compris, des expérimentateurs nombreux ont, depuis le commencement du siècle jusqu'à nos jours, déterminé, par des procédés divers et dans des conditions variées, les proportions de l'acide carbonique de l'air.

Ces résultats si nombreux n'ont cependant pas encore permis de fixer, d'une manière définitive, la proportion de ce gaz et l'amplitude des variations que cette proportion peut subir.

Des observateurs de premier ordre, comme Th. de Saussure, Thenard, nous ont fourni des chiffres offrant une certaine concordance, qui ont été admis jusque dans ces dernières années, mais qui sont tellement supérieurs à ceux que donnent les observations récentes les plus dignes de confiance, qu'il est difficile d'admettre que ces différences tiennent à une modification, dans la constitution de l'atmosphère, produite depuis quatre-vingts ans. Il faut plutôt attribuer ces différences à l'imperfection des méthodes employées pour le dosage. Cela est d'autant plus probable que nous voyons encore actuellement, malgré le degré de perfection donné aux procédés d'analyse, des observateurs obtenir des résultats très divergents.

Nous n'avons pas l'intention de faire l'historique des travaux ayant trait à l'acide carbonique de l'air. Leur nombre est si grand, que leur examen nous conduirait trop loin. Mais il nous semble utile de passer en revue ceux de ces travaux qui sont devenus classiques et de discuter la valeur des méthodes employées.

Fourcroy et de Humboldt admettaient que l'air renfermait 1 à 2 pour 100 d'acide carbonique; l'ordre de grandeur des quantités n'a été déterminé que par de Saussure et Thenard.

Dans la première série de ses essais ([1]), de Saussure place dans un ballon de 14^{lit} une certaine quantité d'eau de baryte; lorsque, après un temps assez long, l'acide carbonique est absorbé, il recueille le précipité de carbonate de baryte qui sert à fixer la proportion d'acide carbonique; il trouve que la moyenne de l'hiver est de $4^{\text{vol}},79$ et celle de l'été de $7^{\text{vol}},18$ d'acide carbonique pour $10\,000^{\text{vol}}$ d'air; son minimum est de 4,25 ([2]).

Ces chiffres, si divergents, sont critiqués d'une manière

([1]) *Annales de Chimie et de Physique*, 2e série, t. II, p. 199.
([2]) *Ibid.*, 2e série, t. III, p. 170.

très judicieuse par Gay-Lussac ([1]) qui, dès ce moment, n'admet pas que des différences pareilles soient possibles, étant donnée l'intensité des phénomènes qui sont une cause de production ou d'absorption de ce gaz.

Dans une nouvelle série d'expériences ([2]), de Saussure trouve un minimum de 3,7 et un maximum de 6,2; il constate, en outre, que cette quantité augmente la nuit; il en trouve plus sur la montagne que dans la plaine; ses chiffres sont généralement compris entre $\frac{4}{10000}$ et $\frac{6}{10000}$ et cette constance dans des résultats, d'ailleurs très nombreux, est faite pour inspirer la confiance. Ils sont cependant très éloignés de la vérité; la cause d'erreur la plus grande que nous signalions, dans les analyses de Saussure, c'est l'emploi de rondelles de cuir graissé pour la fermeture de ses ballons. Il est facile de mettre en évidence la production abondante de l'acide carbonique, par les graisses exposées au contact de l'air; les substances carbonées, en général, donnent lieu à une combustion analogue, surtout en présence des alcalis. Il est hors de doute que les chiffres si élevés que de Saussure a obtenus sont attribuables, en majeure partie, à la graisse de ses joints.

Le même reproche peut être adressé aux résultats de Thenard ([3]), moins élevés cependant (3,91 en moyenne). Le ballon employé par Thenard avait une armature métallique, fixée avec du mastic. Le grand volume d'air employé a dû atténuer les causes d'erreur.

Brunner ([4]), absorbant l'acide carbonique au moyen de chaux humectée, contenue dans un tube qu'on pesait avant et après le passage d'un grand volume d'air, arrive à des résultats peu différents de ceux de Saussure.

([1]) *Annales de Chimie et de Physique*, 2e série, t. II, p. 204, note signée G. L.

([2]) *Ibid.*, 2e série, t. XXXVIII, p. 411, et t. XLIV, p. 5.

([3]) *Traité de Chimie*.

([4]) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. III, p. 305.

M. Léwy en opérant en divers points du globe (1) le dosage de l'oxygène et de l'azote à l'aide de la méthode de MM. Dumas et Boussingault, recherche, à la même occasion, les proportions d'acide carbonique.

Il se sert comme absorbant de pierre ponce, imprégnée d'une solution de potasse. L'emploi de la pierre ponce, imbibée de liquides, qui offrent ainsi une surface très grande aux gaz qui la traversent, a été conseillé par M. Boussingault et rend les plus grands services aux analystes.

Cependant les résultats obtenus par M. Léwy sont bien éloignés de ceux qui sont aujourd'hui généralement admis; les différences qu'il observe sont souvent énormes. Les chiffres qu'il donne pour l'air, pris sur les montagnes des Andes, sont tels qu'ils ne peuvent être attribués qu'à des causes locales, d'une grande intensité, ou à des accidents dans les appareils. Les résultats sont évidemment à rejeter; les faibles quantités d'air sur lesquelles il opérait ont dû provoquer ces erreurs.

M. Boussingault a entrepris (2), sur le même sujet, une importante série de recherches. Il a employé la méthode de la pierre ponce potassée.

Ses dosages, faits à Paris, ont donné des chiffres variant entre 2,5 et 6,7.

La moyenne trouvée pour le jour a été de 4,0.

Celle trouvée pour la nuit a été de 4,3.

Le fait d'une augmentation de l'acide carbonique, pendant la nuit, annoncée par de Saussure, reçoit donc une confirmation des recherches de M. Boussingault, ainsi que des travaux plus récents, et peut être regardé comme acquis.

Les observations simultanées, établies (3) par MM. Boussingault et Léwy, à Paris et à Andilly, donnent des chiffres

---

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. VIII, p. 425, et t. XXXIV, p. 5.

(2) *Ibid.*, 3e série, t. X, p. 456.

(3) *Ibid.*, p. 470.

compris entre 2,8 et 3,2. Ces derniers chiffres sont très voisins de ceux que l'on peut, à l'heure qu'il est, regarder comme exacts. En suivant l'énumération que nous venons de faire des procédés et des résultats correspondants, on remarque que le taux d'acide carbonique s'abaisse, à mesure que les procédés sont devenus plus parfaits.

Nous ne citons que pour mémoire le travail de Bineau ([1]) qui observe des variations subites considérables et les recherches de M. F. Leblanc sur les atmosphères confinées.

M. G. Tissandier ([2]), employant un procédé imaginé par M. Hervé Mangon, et dont le principe est le même que celui de la méthode à laquelle nous nous sommes arrêtés, a fait plusieurs dosages d'acide carbonique, dans des ascensions en ballon.

Il en a trouvé 2,4 à 800^m d'altitude et 3,00 à 1000^m.

M. F. Schulze et d'autres observateurs allemands trouvent les résultats de de Saussure et M. Boussingault trop élevés, et constatent que les variations dans le taux de l'acide carbonique sont très faibles. M. Farsky obtient en Autriche une moyenne de 3,43. MM. Fittbogen et Haesselbart ([3]), M. Henneberg dans diverses localités de l'Allemagne, des moyennes de 3,2 à 3,4; M. V. Pettenkofer, dans le désert lybique ([4]), des chiffres variant entre 4.4 et 4,9. Enfin, M. Cleasson ([5]) annonce une moyenne de 2,79 avec un maximum de 3,27 et un minimum de 2,37.

Malgré le grand nombre des travaux que nous avons cités et d'autres, que nous avons passés sous silence, le sujet n'était point épuisé, puisque de nouvelles observations ont paru nécessaires.

([1]) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XLII, p. 328.

([2]) *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. LXXX, p. 976.

([3]) *Landwirtsch. Versuchsstat*, 1876.

([4]) *Zeitschrift für Biologie*, 1875.

([5]) *Berichte der Deutsch. Chem. Geselsch.*; 1876.

A l'observatoire de Montsouris, on a institué une série de dosages d'acide carbonique. Les résultats, publiés mensuellement dans les *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, montrent des variations très grandes dans la proportion de l'acide carbonique.

Il a même semblé ressortir, de ces chiffres, que ces variations avaient une coïncidence avec la direction des courants atmosphériques.

Ce dernier point de vue, très original, offrait un côté séduisant. Sa confirmation eût eu des conséquences importantes sur l'étude des grands mouvements de l'atmosphère.

Enfin, M. Reiset a dosé l'acide carbonique dans l'air de Paris et dans celui des environs de Dieppe, sur le bord de la mer, en absorbant ce gaz par de l'eau de baryte, qu'on titrait alcalimétriquement avant et après le dosage. Ses résultats obtenus, en donnant une grande précision à sa méthode, montrent que les anciens chiffres, encore adoptés dans ces derniers temps, sont beaucoup trop élevés et que les variations ne se produisent qu'entre des limites très restreintes. M. Reiset constate, en effet, que l'air atmosphérique contient en moyenne 2,94 d'acide carbonique pour 10000 d'air, avec des variations peu considérables; son maximum ne dépasse pas 3,41 ; encore ce dernier chiffre est-il tout à fait exceptionnel. Les variations notables constatées à l'Observatoire de Montsouris lui paraissent dues à des erreurs d'expérimentation. M. Reiset ne croit pas que l'altitude puisse avoir une influence considérable et critique les observations faites sur ce sujet par M. Truchot ([1]).

Ainsi, pour résumer les travaux contradictoires des savants qui ont étudié la constitution de l'atmosphère, au point de vue de sa teneur en acide carbonique, plusieurs questions, et des plus importantes, étaient discutées à l'époque où nous avons commencé nos recherches :

([1]) *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. XC, p. 1457.

1° Y a-t-il lieu d'adopter les chiffres, donnés par les anciens observateurs, indiquant des proportions variant entre $\frac{3}{10000}$ et $\frac{6}{10000}$ d'acide carbonique dans l'air, ou ceux des expérimentateurs récents, qui regardent ces chiffres comme beaucoup trop élevés?

2° La teneur de l'air, en acide carbonique, varie-t-elle entre des limites très écartées, ou se maintient-elle sensiblement constante?

3° Y a-t-il ou non une différence considérable dans l'air des diverses couches atmosphériques?

Nos expériences ont été instituées pour répondre à ces trois points, et nous avons cherché à leur donner un degré de certitude aussi grand que possible. Notre méthode est basée sur l'absorption de l'acide carbonique par la ponce potassée; ce gaz, ainsi fixé, est de nouveau dégagé et mesuré en volume. M. Hervé Mangon et M. Tissandier avaient déjà recommandé l'emploi de cette méthode. La mesure des gaz par le volume permet, en effet, un degré de précision très grand.

Nous devons dire pourquoi nous avons renoncé à la méthode qui consiste à déterminer l'acide carbonique par pesée, après l'avoir fixé sur la ponce potassée. Nous regardons cette méthode comme inexacte et donnant des résultats trop élevés; on constate facilement, en effet, que ces tubes augmentent de poids, alors même que l'on y fait passer de l'air exempt d'acide carbonique. Il y a une absorption manifeste d'oxygène, que nous ne cherchons pas à expliquer.

Pour mettre en évidence cette fixation, nous avons extrait l'air contenu dans des tubes à ponce potassée, scellés aux deux bouts, et conservés depuis un certain temps. Cet air avait la composition suivante :

	Tube n° 1.	Tube n° 2.	Tube n° 3.
Oxygène	12,3	9,77	15,0
Azote	87,7	90,23	85,0
	100,0	100,00	100,0

Les tubes ayant été, à l'origine, remplis d'air normal, il est donc hors de doute que de l'oxygène a été absorbé; par la méthode en poids cet oxygène est compté comme acide carbonique.

On a voulu aussi savoir si la ponce ne pouvait pas agir sur les gaz, en tant que corps poreux, et les condenser à la manière du charbon.

Dans ce but, on a fait passer un courant d'air dans un tube à ponce potassée et on a extrait ensuite, par le vide et à chaud, l'air qui s'y trouvait renfermé: cet air était mesuré et remplacé, dans le tube vide d'air, par de l'eau. On a trouvé que l'air extrait et l'eau rentrée avaient sensiblement le même volume. Exemples :

	Tube n° 1.	Tube n° 2.
Air extrait..............	126^{cc}	111^{cc}
Eau rentrée..............	127^{cc}	112^{cc}

Il n'y a donc pas eu de condensation d'air due à la porosité, et l'augmentation de poids constatée dans les tubes à ponce potassée, traversés par de l'air exempt d'acide carbonique, ne peut être due qu'à la fixation de l'oxygène.

II.

DESCRIPTION DE LA MÉTHODE ADOPTÉE POUR LE DOSAGE DE L'ACIDE CARBONIQUE DANS L'AIR.

Nous avons pensé qu'il y avait intérêt à chercher un procédé permettant d'effectuer des prises d'air loin du laboratoire et de conserver ces prises, jusqu'au moment où l'analyse en est possible. Ce procédé peut se comparer, à certains égards, à celui que Regnault a employé pour effectuer ses prises. Mais il offre plus de difficultés, en ce sens qu'il faut procéder, sur place, à la mesure de l'air employé, l'acide carbonique contenu dans cet air étant seul emporté au laboratoire, pour être extrait et déterminé en volume.

L'absorbant qui nous a donné les meilleurs résultats est une solution concentrée de potasse, débarrassée d'acide carbonique. Une pareille solution absorbe l'acide carbonique avec une énergie très grande, surtout lorsque, imbibant la ponce, elle se présente sous une surface multipliée.

Nos premiers essais ont été faits à l'aide de tubes bouchés par un bout X (*Pl. II, fig.* 1), de 1^m de long, portant à l'autre bout un bouchon de caoutchouc, muni de deux tubes, dont l'un plonge jusqu'au fond et amène l'air, qui traverse la ponce potassée garnissant le tube, et qui se dépouille ainsi de son acide carbonique. Des obturateurs en caoutchouc fermaient, après la prise, les deux tubes à l'arrivée et au départ de l'air. Ces tubes nous ont donné des résultats satisfaisants, chaque fois que l'extraction de l'acide carbonique suivait de près la prise d'échantillon. Mais nous avons remarqué qu'au bout de quelque temps il se produisait aux dépens du caoutchouc, et malgré les précautions prises pour empêcher tout contact de la potasse avec les bouchons, une certaine quantité d'acide carbonique qui, venant s'ajouter à celui de la prise, enlevait toute précision à ces dosages.

Cette observation nous a fait rejeter toute la série obtenue à l'aide de ce procédé.

Nous nous sommes arrêtés à un système nous mettant complètement à l'abri de la cause d'erreur que nous venons de signaler. Il consiste en un tube de verre de 90^{cm} de longueur et de 20^{mm} de diamètre, préalablement lavé à l'acide sulfurique, étiré et scellé aux deux bouts et contenant la ponce potassée. Ces tubes sont ouverts au moment de la prise et scellés immédiatement après avoir été traversés par une quantité d'air mesurée. Aucune cause ne pouvant modifier la proportion d'acide carbonique fixé, on peut les conserver, pendant un temps indéterminé, avant d'effectuer le dosage. La ponce employée a une grosseur uniforme, intermédiaire entre celle d'une lentille

et d'un pois ; elle a été, au préalable, calcinée avec de l'acide sulfurique, puis lavée à l'eau et de nouveau calcinée avec l'acide. On l'introduit, chaude encore, dans le tube préalablement étiré à l'un des bouts et, ce remplissage effectué, on étire l'autre bout de manière à permettre l'introduction de la potasse.

Remplissage des tubes. — La solution de potasse, préparée en faisant dissoudre 10^{kg} de potasse à la chaux dans 14^{kg} d'eau, auxquels on ajoute 2^{kg} de baryte hydratée, est décantée, après précipitation du sulfate et du carbonate de baryte, dans un grand flacon K, *Pl. II, fig.* 1, dans lequel on a déjà introduit 200^{gr} de cristaux de baryte hydratée pour maintenir un excès de cette base.

Le flacon K est fermé par un bouchon de caoutchouc, traversé par deux tubes, l'un destiné à amener de l'air pur, après son passage dans un tube X, rempli de ponce potassée ; l'autre plongeant presque jusqu'au dépôt des cristaux de baryte, recourbé à angle droit à sa partie supérieure, et relié, par un caoutchouc muni d'une pince *b*, à une éprouvette graduée M de 100^{cc}. Cette éprouvette est fermée par un bouchon, traversé par trois tubes, dont l'un sert à l'arrivée de l'air pur, le second, relié au flacon K, amène la potasse dans le mesureur, et le troisième, plongeant au fond de l'éprouvette, forme siphon avec un tube en argent recourbé et terminé par une partie effilée. Cette éprouvette sert à mesurer le volume de la solution potassique, nécessaire à l'imbibition de la ponce renfermée dans chaque tube, et cette opération se fait ainsi complètement à l'abri de l'acide carbonique de l'air. La partie effilée du tube en argent traverse un tube à T, portant à ses deux extrémités un tube en caoutchouc, le fixant en haut sur le tube en argent, et en bas recevant la partie étirée du tube à ponce. La branche latérale *e* du tube à T communique, par le tube *d* en caoutchouc, avec une machine pneumatique, dont l'aspiration

permet de faire passer automatiquement la solution de potasse dans l'éprouvette M, où elle est mesurée, puis, de là, dans le tube à ponce.

L'appareil étant disposé comme l'indique la *fig.* 1, et la solution potassique étant parfaitement limpide, pour remplir une série de tubes à ponce, on engage la partie effilée et ouverte de l'un d'eux dans le caoutchouc *f*. La pince *a* étant ouverte, et les pinces *b* et *c* fermées, on pompe l'air du mesureur et du tube, puis on ferme la pince *a* et l'on place une pince mobile en *d*; alors, en desserrant la pince *b*, la potasse du flacon K s'écoule, par le siphon *ghi*, dans le mesureur M, et, en réglant la vitesse par la pince *b*, on introduit le volume voulu de la solution potassique. Pour faire passer la solution mesurée de l'éprouvette M dans le tube T, la pince *b* étant fermée, on desserre légèrement la pince C; l'air pur rentre lentement dans le mesureur, chasse la potasse dans le tube T, dont la ponce se trouve ainsi imbibée, et le remplit à la pression normale. Le tube est détaché du caoutchouc *f*, fermé rapidement par un obturateur et scellé immédiatement à la lampe d'émailleur.

La rentrée d'air dans le mesureur par le tube en argent n'est pas à craindre; ce tube étant capillaire, une goutte de potasse suffit à le boucher complètement; mais il faut avoir soin d'essuyer son extrémité avec du papier à filtrer avant de l'introduire dans la partie effilée d'un nouveau tube.

L'opération complète demande deux à trois minutes, et l'on peut remplir et sceller à la lampe une centaine de tubes dans l'espace de cinq à six heures.

Avant de commencer le remplissage, il est bon de faire circuler dans l'appareil un certain volume de solution potassique, que l'on reçoit dans un tube vide substitué au tube T, et qu'on rejette; on enlève de cette manière les traces de carbonates alcalins, qui peuvent adhérer aux parois de l'éprouvette M et des tubes qui s'y trouvent ajustés.

La ponce des tubes, qui ont une longueur de 85^{cm} à 90^{cm} et un diamètre de 20^{mm}, se trouve suffisamment humectée avec 50^{cc} de la solution potassique. Cette dissolution n'est cependant pas absolument exempte d'acide carbonique; en effet, le carbonate de baryte est soluble en petite proportion. Il y a donc à faire une correction, faible, il est vrai, pour l'acide carbonique préexistant. Comme le remplissage des tubes se fait par séries, cette correction est la même pour tous les tubes, chacun ayant reçu un volume identique de solution potassique. Pour la déterminer, on prend trois tubes dans la série, un au commencement du remplissage, un au milieu et un à la fin, et on détermine dans chacun l'acide carbonique qu'il contient. On ne trouve pas dans ces tubes des différences dépassant $0^{cc},2$ d'acide carbonique. Lorsque la potasse a été préparée avec le soin nécessaire, la correction ne dépasse pas 1^{cc} à $1^{cc},2$.

Procédé de dosage de l'acide carbonique. — Pour opérer un dosage, on casse les deux pointes du tube et on y fait passer, à raison d'environ 3^{lit} par minute, un volume d'air mesuré par un gazomètre de près de 300^{lit} de capacité. Il est utile de faire entrer l'air du côté opposé à celui qui a servi à l'introduction de la potasse. On note la température, la pression et l'état de l'atmosphère, et l'on scelle le tube immédiatement après la prise.

Pour extraire l'acide carbonique absorbé et recueillir ce gaz dans une cloche graduée, on place le tube à ponce dans un manchon en verre C (*Pl. II, fig.* 2), où il est maintenu, à chaque extrémité, par un bouchon de caoutchouc percé de deux trous, l'un traversé par les bouts du tube à ponce, l'autre laissant passer, à la partie supérieure, un courant de vapeur fourni par le ballon G.

Le tube A est mis en communication, par son extrémité *d*, avec un ballon B de 300^{cc}, surmonté d'un réfrigérant ascendant de 80^{cm} de longueur environ et de 1^{cm} de diamètre et, par son extrémité *e*, avec une pissette d'acide

sulfurique étendu de trois fois son volume d'eau. La partie supérieure du réfrigérant est reliée à une trompe à mercure, par un caoutchouc muni d'une pince *p*. Après avoir ligaturé les raccords en caoutchouc, et interrompu la communication entre la pissette S et le tube A, on brise, sous le caoutchouc, les pointes de ce tube, et l'on fait le vide en quelques instants dans l'appareil, en pompant l'air par la branche latérale *l* de la trompe à mercure ([1]), au moyen de la machine pneumatique. Pendant ce temps, on fait marcher la trompe, et l'on envoie dans le manchon C un courant de vapeur destiné à chauffer le tube A et à produire une certaine quantité de vapeur d'eau, qui entraîne avec elle l'air emprisonné dans la ponce potassée.

Lorsque le vide existe dans l'appareil, ce qui est indiqué par le bruit sec du mercure dans la trompe, on interrompt la communication entre la trompe et la machine pneumatique, en fermant la pince *s*; on cesse de chauffer le tube A, et l'on place une cloche graduée, lavée à l'acide et remplie de mercure, sur l'extrémité recourbée du tube de la trompe. Alors on desserre la pince *a*; l'acide sulfurique de la pissette S remplit rapidement le tube A et vient se déverser dans le bouilleur B, entraînée par la plus grande partie de l'acide carbonique mis en liberté. On replace la pince *a*, et la trompe, n'ayant pas cessé de fonctionner, fait passer l'acide carbonique dans la cloche E; le liquide du tube A se vaporise rapidement, et les vapeurs se condensent dans le réfrigérant et refluent dans le ballon B. Dans cette opération, l'acide sulfurique n'a pas pu pénétrer complètement les grains de ponce, arrêté par des traces d'acide carbonique remplissant les espaces capillaires; aussi est-il nécessaire d'extraire complètement le gaz en faisant le vide dans l'appareil. Alors, en plaçant une pince en *b* et desserrant la pince *a*, on remplit de

([1]) Il faut avoir soin de se servir de mercure préalablement lavé à l'acide sulfurique; les cloches elles-mêmes ont été lavées par cet acide.

nouveau le tube A avec l'acide sulfurique dilué et, resserrant la pince *a*, on laisse digérer la ponce dans le liquide acide pendant une heure environ. Après cette digestion, on retire la pince *b* et l'on interrompt la communication entre le réfrigérant et la trompe à mercure; puis, en envoyant de la vapeur dans le manchon C, on chasse tout le liquide du tube A, dont les vapeurs viennent se condenser dans le réfrigérant et refluer dans le ballon B; l'on met ainsi la ponce à nu et l'on dégage les dernières traces d'acide carbonique que la première opération n'avait pas mises en liberté. Il suffit alors de desserrer la pince *p* et de faire marcher la trompe pour obtenir en quelques minutes le vide parfait dans l'appareil et recevoir dans la cloche E tout l'acide carbonique.

Il est utile d'attendre quelques heures pour retirer les dernières traces d'acide carbonique.

En prenant toutes ces précautions, le gaz n'entraîne jamais des quantités appréciables d'eau, qui nuiraient à la précision du dosage.

On lit le volume du gaz extrait avant et après l'introduction d'une solution concentrée de potasse, en faisant les corrections de température et de pression. La différence représente le volume d'acide carbonique dosé.

Cette opération qui, à la description, paraît assez compliquée, ne présente aucune difficulté dans l'application, le rôle de l'opérateur ne consistant qu'à déplacer quelques pinces et à chauffer le bouilleur en temps opportun.

Remarque. — Quand on introduit le tube à ponce dans le manchon C, il est bon de placer l'extrémité par laquelle l'air est entré pendant la prise, du côté de la pissette à acide sulfurique. L'opération se fait ainsi d'une manière plus régulière.

Pour déterminer la longueur qu'il convient de donner aux tubes à ponce potassée pour obtenir, avec une certaine vitesse, l'absorption complète de l'acide carbonique, on a fait l'expérience suivante: on a mis bout à bout trois tubes,

dont le premier avait 50^{cm} de longueur, et les deux autres chacun 25^{cm}. On y a fait passer 200^{lit} d'air avec une vitesse de plus de 3^{lit} par minute, en se plaçant dans les conditions d'un dosage ordinaire. On a dosé l'acide carbonique dans chacun de ces tubes. Dans le second, on en a retrouvé $1^{cc},67$ et dans le troisième $0^{cc},2$. L'acide carbonique est donc presque entièrement absorbé dans la partie antérieure des tubes, et une longueur de 75^{cm} est suffisante pour le retenir intégralement. Dans nos dosages, les tubes ont eu toujours de $0^{m},90$ à 1^{m} de longueur.

Contrôle de la méthode. — Pour vérifier la sûreté et la précision de cette méthode, on a monté l'appareil indiqué par la *fig.* 1 de la *Pl. III.*

Deux tubes X et Y, à ponce potassée, permettaient de fournir de l'air exempt d'acide carbonique, se rendant dans un ballon G, fermé par un bouchon traversé par deux tubes, l'un amenant l'air pur, l'autre capillaire et relié à une burette graduée, contenant une solution titrée de carbonate de soude; une tubulure latérale, soudée sur le col du ballon, reliait celui-ci à un réfrigérant ascendant, dont l'extrémité supérieure communiquait, par un tube, avec deux tubes à ponce potassée A et B, destinés à fixer l'acide carbonique introduit en G et dilué dans l'air pur aspiré par le gazomètre V, d'une capacité de 200^{lit}.

Ce gazomètre porte un tube de Mariotte, qui règle l'écoulement de l'eau, et sa partie inférieure est munie d'un tube recourbé M, permettant de lire la pression de l'air contenu dans le gazomètre.

Avant de boucher le ballon G, on y a introduit 200^{cc} d'acide sulfurique pur, étendu de son volume d'eau distillée.

Avec ce dispositif, on a pu diluer une quantité rigoureusement déterminée d'acide carbonique dans un volume d'air connu, en introduisant graduellement la solution de carbonate de soude titré qui, décomposée par l'acide sulfurique bouillant, se diffusait uniformément dans le courant d'air pur traversant le ballon.

On s'est du reste placé, autant que possible, dans les conditions d'un dosage ordinaire, en constituant un air contenant une quantité d'acide carbonique voisine de celle de l'air normal.

On a introduit graduellement, dans le ballon G, 95^{cc} de la liqueur titrée de carbonate de soude, contenant $60^{cc},39$ d'acide carbonique calculé à 0° et 760^{mm}; ce volume de gaz a été dilué dans 200^{lit} d'air, privé d'acide carbonique. On constituait ainsi un air artificiel contenant environ $\frac{3}{10000}$ de ce gaz. On a retrouvé, par le dosage, $59^{cc},5$ d'acide carbonique dans le premier tube. La perte est de $0^{cc},89$; elle est attribuable aux erreurs de prise et de dosage réunies. Cette différence très faible montre que la méthode est exacte. Dans le deuxième tube on n'a pas retrouvé d'acide carbonique.

La vérification, faite à l'origine de nos essais, eût donné des résultats encore plus rapprochés si, comme on l'a fait depuis, on avait pris des précautions spéciales pour extraire du tube les dernières traces d'acide carbonique.

On a donc, dans cet air artificiel, dosé 2,98, au lieu de 3,03 qui existaient réellement.

Cet air avait passé à raison de $2^{lit},150$ par minute. Il y avait intérêt à savoir quelle était la limite de vitesse, pour que l'absorption fût complète, car, dans certains cas, il pouvait être utile de faire les prises plus rapidement. Dans ce but, on a fait deux expériences comparatives, le 28 janvier 1881, par un temps couvert, la hauteur barométrique étant de 740^{mm} et la température de $11^{\circ},5$.

Les deux tubes ont reçu le même volume d'air, soit $193^{lit},8$ à 0° et 760^{mm}; mais l'air passait dans le premier tube à raison de $1^{lit},82$ par minute, et dans le deuxième à raison de $4^{lit},22$ par minute.

Le tube n° 1 contenait :

Acide carbonique, $63^{cc},70$, soit, pour 10000 d'air, 3,28.

Le tube n° 2 contenait :

Acide carbonique, 63cc,43, soit, pour 10000 d'air, 3,27.

Ainsi l'air, passant dans les tubes à raison de plus de 4lit par minute, se dépouille complètement de l'acide carbonique qu'il renferme.

Dans le désir d'augmenter encore la vitesse du passage de l'air, on a fait une autre expérience semblable, le 2 février 1881, par un temps calme, la température étant de 10° et la hauteur barométrique de 758mm.

Chaque tube a reçu 200lit,0 d'air à 0° et 760mm.

L'air passait dans le tube n° 1 à raison de 2lit,64 par minute.

L'air passait dans le tube n° 2 à raison de 5lit,70 par minute.

Le tube n° 1 contenait :

Acide carbonique, 66cc,0, soit, pour 10000 d'air, 3,30.

Le tube n° 2 contenait :

Acide carbonique 64cc,5, soit, pour 10000 d'air, 3,22.

On a donc pu atteindre une vitesse de près de 6lit sans perdre des quantités sensibles d'acide carbonique.

Mais en général, dans nos dosages, par précaution, on n'a pas dépassé la vitesse de 3lit, qui permet de faire une prise de près de 300lit en une heure et demie.

Enfin, un contrôle qui nous a semblé utile était de voir si la quantité d'acide carbonique trouvée était rigoureusement proportionnelle à la quantité d'air employé : l'expérience a été faite le 16 janvier 1881, par un temps de neige; la température de l'air mesuré était de 10°; la hauteur barométrique de 757mm,5.

Le tube n° 1 a reçu 397lit,2 d'air à 0° et 760mm, soit deux prises.

Le tube n° 2 a reçu 198lit,6 d'air à 0° et 760mm, soit une prise.

La prise n° 2 était intercalée entre les deux prises du tube n° 1.

Le tube n° 1 a donné :

Acide carbonique, $147^{cc},0$, soit, pour 10000 d'air, 3,70.

Le tube n° 2 a donné :

Acide carbonique, $72^{cc},3$, soit, pour 10000 d'air, 3,64.

Tous les chiffres obtenus pendant ces expériences de contrôle se rapportent à l'air de Paris, pris au Conservatoire des Arts et Métiers, dans la rue Saint-Martin. Ils nous permettent de dire que la méthode est précise, les erreurs n'atteignant que quelques unités de la seconde décimale. Nous croyons cette précision assez grande pour que ce procédé pût être employé, à des intervalles de temps considérables, à l'étude des changements lents qui se produisent dans la teneur de l'air en acide carbonique. C'est pour cette raison que nous avons insisté sur la construction de nos appareils et la marche des opérations.

III.

DOSAGE DE L'ACIDE CARBONIQUE DANS LES COUCHES INFÉRIEURES DE L'ATMOSPHÈRE.

En appliquant cette méthode au dosage de l'acide carbonique de l'air, nous avons obtenu une série de résultats que nous résumons plus loin.

Nous avons, pour nos études sur l'air des couches inférieures, établi deux stations, l'une à Paris, au Conservatoire des Arts et Métiers, à 6^{m} au-dessus du sol, en face du square, et dans un endroit placé à l'abri de l'influence directe des cheminées voisines, l'autre à proximité de la ferme de l'Institut agronomique, dans la plaine découverte qui s'étend vers le plateau de Gravelle. Dans cette dernière station, éloignée de tout foyer intense de production d'acide carbonique, la prise d'air se fait à 4^{m} au-dessus du sol; on est donc là dans les conditions de l'atmosphère normale des campagnes cultivées.

Les résultats sont contenus dans le tableau suivant :

Tableau n° 1. — *Plaine de Vincennes.*

DATES	HEURES.	PRESSION barométrique.	TEMPÉRATURE.	ÉTAT DE L'ATMOSPHÈRE.	VOLUME D'AIR employé à 0° et 760mm	AC. CARBONIQUE pour 20000 p. d'air (en volume).
1881.		mm	o		lit	
3 mai.......	$3^h 0^m$ S. à $4^h 10^m$ S.	757,0	10,0	Temps couvert, air froid, vent assez violent N.-O.	274,3	2,92
6 »	$12^h 4^m$ S. à $1^h 32^m$ S.	769,5	35,0	Ciel nuageux, air chaud et agité, soleil, passage de troupes pendant 5′, vent N.	214,4	3,16
9 »	$2^h 30^m$ S. à $4^h 10^m$ S.	769,5	13,0	Ciel clair, quelques nuages, vent assez violent N.-N.-E.	271,0	2,72
12 »	$8^h 45^m$ S. à $10^h 13^m$ S.	765,0	8,0	Ciel pur, vent faible N.	277,4	2 99
13 »	$12^h 17^m$ S. à $1^h 42^m$ S.	764,0	31,0	Ciel pur, soleil, air agité, vent N.-E.	247,1	2,84
18 »	$3^h 0^m$ S. à $4^h 50^m$ S.	755,0	17,5	Ciel couvert, air vif, vent O.-S.-O.	260,8	2,70
19 »	$11^h 20^m$ M. à $12^h 45^m$ S.	755,0	27,0	Soleil, temps couvert à midi, vent fort S.-O.	253,6	2,73
19 »	$8^h 23^m$ S. à $9^h 30^m$ S.	756,0	15,0	Ciel couvert, petite pluie, vent faible S.-O.	264,6	2,85
27 »	$2^h 10^m$ S. à $4^h 5^m$ S.	756,0	20,0	Ciel couvert, pluie imminente, vent très fort, O.	259,9	2,73
1er juin......	$2^h 5^m$ S. à $3^h 45^m$ S.	761,0	24,6	Ciel pur, vent assez fort N.-E.	257,9	2,74
3 »	$12^h 56^m$ S. à $2^h 12^m$ S.	759,0	23,0	Ciel nuageux, air très agité, soleil, vent N.	261,2	2,83
7 »	$3^h 25^m$ S. à $5^h 35^m$ S.	748,5	13,0	Ciel nuageux, soleil, vent assez fort N.-O.	265,0	3,02
11 »	$2^h 0^m$ S. à $3^h 25^m$ S.	759,5	17,5	Ciel légèrement couvert, vent faible S.-E.	260,3	2,72
13 »	$3^h 25^m$ S. à $5^h 5^m$ S.	760,0	17,8	Ciel très couvert, temps orageux, vent faible O.	265,0	2,77
15 »	$2^h 13^m$ S. à $3^h 25^m$ S.	757,0	23,8	Ciel nuageux avec éclaircies, passage de troupes vers la [illegible]	[illegible]	[illegible]

28 juin	2h 0m S. à 3h 4[illegible]m S.	mm 760,0	° 10,8	Ciel couvert, temps orageux, vent variable N.-O.	lit 263,1	2,79
1er juillet....	4h 0m S. à 5h 28m S.	759,0	17,8	Ciel clair, sans nuage, vent faible E.	252,3	2,87
8 » ...	12h 48m S. à 2h 35m S.	759,0	14,0	Ciel couvert, pas de vent.	258,7	2,72
19 » ..	8h 50m S. à 10h 20m S.	757,0	14,6	Ciel pur, vent soufflant par intermittence S.	240,1	2,95
21 » ...	4h 19m S. à 6h 16m S.	758,0	11,0	Ciel nuageux, air agité, soleil par instants, vent assez		
				fort N.-E.	259,7	2,77
22 » ...	9h 0m M. à 10h 35m M.	760,5	12,2	Ciel très clair, vent très variable, faible, N.-E., 15'.		
23 » ..	2h 10m S. à 4h 5m S.	761,5	16,0	Ciel nuageux, temps orageux, vent assez vif S.-O.	260,2	2,82
28 » ...	2h 10m S. à 4h 5m S.	766,0	17,6	Ciel pur, vent à peu près nul S.	254,1	2,78
22 août......	1h 40m S. à 3h 15m S.	757,0	20,0	Ciel tout à fait couvert, s'éclaircit à la fin, vent faible S.-O.	264,9	3,17
23 »	2h 14m S. à 4h 45m S.	751,0	20,5	Ciel très couvert, vent orageux, tonnerre au loin, vent	260,0	2,74
				variable O.-S.-N.-O.		
26 »	12h 0m S. à 1h 40m S.	751,0	24,0	Ciel couvert, temps orageux, vent très violent S.-O.	257,5	2,75
6 octobre ...	3h 15m S. à 4h 52m S.	765,0	11,2	Ciel couvert, vent N.-O.	261,9	2,72
7 » ...	3h 10m S. à 4h 50m S.	768,0	12,0	Ciel couvert, vent N.-E.	277,3	2,81
11 » ..	10h 27m M. à 12h 1m S.	762,0	13,2	Ciel nuageux, soleil de temps en temps, vent assez	278,7	2,79
				fort O.	273,8	2,99
12 » ..	2h 55m S. à 4h 40m S.	758,5	13,0	Pluie fine assez dense, raffales, vent variable O.	272,7	3,10
13 » ...	2h 25m S. à 4h 10m S.	758,0	14,0	Ciel nuageux avec éclaircies, vent assez fort O.	269,6	2,93
20 » ...	1h 55m S. à 3h 15m S.	748,0	7,6	Ciel très couvert, pluie fine très peu abondante.	275,3	2,85
21 » ...	2h 10m S. à 3h 26m S.	749,0	12,0	Ciel très couvert, vent faible S.-E.	269,4	2,75
22 » ...	2h 30m S. à 4h 15m S.	743,0	10,4	Pluie continue, abondante vers la fin, ciel couvert, vent		
				faible E.	270,2	2,83
27 » ..	2h 30m S. à 3h 50m S.	759,0	6,0	Ciel couvert, vent faible N.-N.-E.	279,7	2,71

Tableau n° 2. — *Cour de la ferme de l'Institut agronomique.*

DATES	HEURES.	PRESSION barométrique.	TEMPÉRATURE.	ÉTAT DE L'ATMOSPHÈRE.	VOLUME D'AIR employé à 0, et 760mm.	AC. CARBONIQUE pour 10000 p. d'air (en volume).
1881.		mm	°		lit	
20 février....	12h 38m S. à 2h 4m S.	762,0	16,0	Temps couvert, léger brouillard.	269,78	3,29
25 » ...	4h 37m S. à 5h 31m S.	757,0	13,2	Temps couvert, vent léger.	268,76	2,98
4 mars......	4h 11m S. à 5h 33m S.	748,0	15,4	Temps couvert, vent violent.	264,98	3,13
20 »	11h 10m M. à 4h 15m S.	755,0	15,0		535,40	2,91
24 »	1h 9m S. à 3h 35m S.	744,5	16,0	Ciel nuageux, vent violent.	261,0	2,88
1er avril	8h 52m M. à 1h 5m S.	748,0	12,0	Ciel pur, air agité.	532,78	2,73
1er »	1h 25m S. à 3h 25m S.	748,0	12,0	Ciel couvert.	267,12	2,90
1er »	3h 36m S. à 5h 28m S.	746,0	13,0	Ciel couv., pluie imminente, commençant à tomber vers 6h.	262,69	2,99
26 »	4h 30m S. à 7h 15m S.	757,0	12,0	Fin d'une pluie avec tonnerre, forte averse. A 4h 34m le soleil reparaît, à 5h 30m le temps se couvre jusqu'à 6h 30m; pluie avec quelques grêlons, ciel tr. couvert jusqu'à la fin.	262,10	2,83
11 octobre...	2h 20m S. à 4h 53m S.	763,0	12,0	Temps couvert.	274,2	3,13
8 décembre .	8h 40m M. à 5h 35m S. du 9 décembre.	766,0	19,0	Temps couvert, vent violent.	1063,7	3,04
11 » .	8h 20m M. à minuit.	756,0	16,0	Temps couvert, peu de vent.	1070,8	3,06

Tableau n° 3. — *Paris*.

DATES	HEURES.	PRESSION barométrique.	TEMPÉRATURE.	ÉTAT DE L'ATMOSPHÈRE.	VOLUME D'AIR employé à 0, et 760mm.	AC. CARBONIQUE pour 10000 p. d'air (en volume).
1880.		mm	o		lit	
12 décembre.	$2^h 11^m$ S. à $4^h 0^m$ S.	76[illegible],0	14,0	Temps couvert, tiède, sans pluie; il a plu dans la matinée.	213,0	3,10
19 » .	$9^h 0^m$ M. à $10^h 30^m$ M.	755,0	14,0	Temps couvert.	205,0	3,13
31 »	$4^h 32^m$ S. à $6^h 33^m$ S.	769,0	10,0	Temps couvert.	216,0	3,34
1881						
2 janvier....	$11^h 7^m$ M. à $2^h 6^m$ S.	769,0	10,0			
11 » ...	$1^h 52^m$ S. à $11^h 40^m$ S.	754,0	10,0	Temps couvert, brouillard annonçant la neige.	197,0	3,61
12 » ...	$1^h 45^m$ S. à $3^h 3^m$ S.	749,0	10,0	Temps couvert, un peu de neige.	195,6	3,45
12 » ..	$8^h 30^m$ S. à $9^h 50^m$ S.	750,0	10,5	Temps assez clair; il est tombé un peu de neige.	195,9	3,34
13 » ...	$8^h 19^m$ M. à $9^h 40^m$ M.	749,0	9,5	Temps couvert.	197,5	4,22
15 » ...	$4^h 3^m$ S. à $5^h 5^m$ S.	754,0	8,0	Temps clair et froid, ciel très pur.	200,0	3,35
16 » ...	$9^h 59^m$ M. à $11^h 7^m$ M.	757,5	10,0	Temps couvert.	397,2	3,70
16 » ...	$1^h 20^m$ S. à $2^h 29^m$ S.	757,5	10,0	Neige abondante.		
16 » ..	$11^h 30^m$ M. à $1^h 8^m$ S.	757,5	10,0	Commencement de neige.	198,6	3,64
28 » ...	$9^h 4^m$ M. à $11^h 0^m$ M.	740,0	11,5	Temps couvert, petite pluie de peu de durée.	193,8	3,28
28 » ...	$11^h 10^m$ M. à midi.	740,0	11,5	Temps couvert, petite pluie de peu de durée.	193,8	3,27
2 février....	$6^h 26^m$ S. à $7^h 3^m$ S.	758,5	10,0		200,0	3,22

Tableau nº 3. — *Paris* (*suite*).

DATES	HEURES.	PRESSION barométrique.	TEMPÉRATURE.	ÉTAT DE L'ATMOSPHÈRE.	VOLUME D'AIR employé à 0° et 760^{mm}.	AC. CARBONIQUE pour 10 000 p. d'air (en volume).
1881.		mm	°		lit	
2 février....	4^{h}50^m S. à 6^{h}10^m S.	758,5	10,0		200,0	3,30
8 »	5^{h}0^m S. à 5^{h}55^m S.	750,0	15,0	Temps couvert, vent violent O. depuis le matin.	193,8	3,27
14 »	11^{h}49^m M. à 4^{h}35^m S.	755,0	12,0	Temps couvert, vent assez calme.	397,3	3,29
27 »	3^{h}46^m S. à 5^{h}1^m S.	754,0	12,0	Temps brumeux, quelques gouttes de pluie, pas de vent.	196,0	3,49
28 »	10^{h}59^m M. à 12^{h}1^m S.	751,0	10,0	Neige depuis le matin.	197,0	3,56
12 mars......	10^{h}0^m M. à 11^{h}7^m M.	760,5	16,0	Ciel clair, soleil toute la journée.	194,6	3,01
28 »	6^{h}15^m S. à 11^{h}0^m S.	753,0	12,0		395,1	3,33
3 avril......	2^{h}34^m S. à 5^{h}10^m S.	753,0	12,0		185,9	2,88
30 mars......	9^{h}42^m M. à 2^{h}5^m S.	756,5	12,0	Ciel pur, air agité, soleil toute la journée.	395,6	2,89
30 »	2^{h}20^m S. à 6^{h}45^m S.	756,5	12,0	Ciel pur, air agité, soleil toute la journée.	375,3	2,89
30 »	7^{h}5^m S. à 11^{h}45^m S.	756,5	12,0	Temps clair, belle nuit.	375,3	2,90
1er juin.....	2^{h}0^m S. à 3^{h}20^m S.	763,0	20,0	Ciel pur, air agité, vent N.-N.-E. faible.	195,06	2,99
11 »	2^{h}0^m S. à 3^{h}20^m S.	750,5	17,5	Ciel couvert, air calme, soleil par intervalle, vent S.-E.-E.	194,3	3,06
15 »	2^{h}0^m S. à 3^{h}23^m S.	759,0	18,5	Ciel nuageux, vent N.-O. faible.	195,3	2,89
28 »	2^{h}0^m S. à 3^{h}26^m S.	762,0	20,0	Ciel couvert, vent N. faible.	194,6	2,96

La moyenne des résultats du Tableau n° 1 est de 2,84, et les écarts sont peu considérables; mais, dès qu'on se rapproche de lieux habités, les influences locales sont manifestes; ainsi, en opérant sur l'air pris dans la cour de la ferme de l'Institut agronomique, malgré le peu d'élévation des bâtiments, qui permet à l'air de circuler librement, on trouve des chiffres un peu plus élevés, comme on le voit dans le Tableau n° 2.

Le Tableau n° 2 nous donne comme moyenne des résultats 2,98.

Mais dans un foyer de production intense d'acide carbonique, comme Paris, cette augmentation s'accentue. L'atmosphère d'une grande ville est exceptionnelle; elle est viciée incessamment par la respiration des êtres vivants et par la combustion des produits employés par l'industrie humaine. On doit donc s'attendre à y trouver une proportion d'acide carbonique supérieure à celle qui existe normalement dans l'air. Le Tableau n° 3 montre que cette augmentation est notable.

La moyenne des résultats du Tableau n° 3 est de 3,19.

Mais il faut faire remarquer ici que l'on se trouve dans un des quartiers les plus populeux de Paris.

Un certain nombre de prises ont été faites simultanément à Paris et à Joinville; les résultats sont les suivants :

			Paris.	Joinville.
1er juin 1881.	Acide carbonique	.....	2,99	2,74
11 »	»	.....	3,06	2,72
15 »	»	.....	2,89	2,85
28 »	»	.....	2,96	2,79

Il y a donc constamment plus d'acide carbonique dans l'air de Paris que dans celui de la campagne.

En discutant tous ces chiffres, nous voyons que la proportion d'acide carbonique est à son minimum, lorsque le ciel est clair et l'air agité; elle est à son maximum, par les

temps couverts et calmes. Ce fait s'explique facilement; dans le premier cas, l'acide carbonique de l'air est absorbé d'une manière plus intense par les végétaux, et celui qui se produit à la surface du sol se diffuse plus rapidement. Dans le second cas, les phénomènes de l'assimilation du carbone sont moins énergiques, en même temps que la diffusion de l'acide carbonique produit est entravée par l'état de l'atmosphère.

Il est facile de mettre en évidence les variations qui se produisent sous ces influences dans un même jour. Exemple :

		Acide carbonique pour 10000 p. d'air (en volume).
1er avril 1881,	9h0m M., ciel clair, air agité...	2,73
»	1h30m S., ciel couvert.........	2,90
»	4h0m S., ciel très couvert, commencement de pluie........	2,99

Nous voyons encore qu'il y a une légère augmentation la nuit, ainsi que l'ont remarqué de Saussure, M. Boussingault et M. Reiset. C'est aux phénomènes de la végétation qu'il y a lieu d'attribuer la plus grande part de cet effet. Si notre moyenne obtenue sur l'air normal est un peu moins élevée que celle de M. Reiset, il faut l'attribuer, en partie du moins, au petit nombre de prises que nous avons faites la nuit.

Enfin, les variations dans le taux de l'acide carbonique dans l'air normal, c'est-à-dire dans l'air soustrait à des influences locales exceptionnelles, ne se produisent qu'entre des limites peu écartées. Ainsi, le minimum a été de 2,70 et le maximum de 3,17. Encore ce dernier chiffre est-il exceptionnel, et nous pouvons regarder les variations qui se produisent dans l'air, pris dans la plaine de Vincennes, comme comprises entre 2,70 et 3,00. Ces chiffres confirment ceux qu'a obtenus M. Reiset; ils sont, par contre,

en désaccord avec les résultats obtenus à l'Observatoire de Montsouris, qui donnent des chiffres compris entre 2,2 et 3,6. Si nous avons quelquefois obtenu des chiffres s'éloignant sensiblement de la moyenne, cela a toujours été dans le cas où les influences locales se sont fait sentir. Mais dans l'air normal, pris en dehors de l'action prépondérante de ces influences, les écarts ont été très faibles.

IV.

DOSAGE DE L'ACIDE CARBONIQUE DANS LES RÉGIONS ÉLEVÉES DE L'ATMOSPHÈRE.

Pour compléter ces études, il y avait lieu d'appliquer notre méthode à l'analyse de l'air des régions élevées de l'atmosphère. Cette recherche avait d'autant plus d'intérêt que des travaux récents signalaient une diminution notable de l'acide carbonique, dans l'air pris sur les montagnes. M. Truchot ([1]) a trouvé à Clermont, à une altitude de 395^m, 3,13 d'acide carbonique, tandis qu'au sommet du Puy-de-Dôme, à une altitude de 1446^m, il n'en a trouvé que 2,03 et au sommet du pic de Sancy, à l'altitude de 1884^m, 1,72. Ces travaux faisaient naître un doute sur la diffusion rapide des gaz et sur le brassage énergique de l'air, en même temps qu'ils pouvaient conduire à des conséquences importantes sur les courants atmosphériques, qu'on eût pu ainsi classer d'après leur teneur en acide carbonique. En effet, M. Marié-Davy ([2]), s'appuyant sur ces résultats et sur ceux obtenus à l'Observatoire de Montsouris, pense que ces différences, dans la teneur en acide carbonique, peuvent fournir des renseignements utiles sur les mouvements généraux de l'atmosphère et sur les changements de temps qui résulteront de

---

([1]) *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. LXXVII, p. 675.

([2]) *Ibid.*, t. XC, p. 33.

la modification de leurs allures. Ce gaz deviendrait ainsi un des éléments de la prévision du temps à longue échéance et de l'appréciation de la valeur probable d'une année agricole engagée.

Nous constatons, comme M. Marié-Davy, que la teneur en acide carbonique est plus élevée par les temps humides; mais nous attribuons ce fait à l'influence locale, rendue plus sensible alors que l'atmosphère, chargée de vapeur condensée, se prête moins à la diffusion des gaz. Nous avons toujours observé que, quelle que fût la direction du vent, le taux d'acide carbonique était à son minimum lorsque le temps était clair et l'air agité.

Avant d'aborder la question sur ce terrain, nous avons dû étudier le fonctionnement d'appareils, pouvant supporter le transport, susceptibles d'être employés dans les conditions spéciales dans lesquelles nous avions à opérer, et donnant en même temps le degré de précision que nous nous sommes efforcés d'atteindre dans l'ensemble de nos recherches.

Le principe de la méthode n'a pas été modifié; on a continué à se servir de tubes à ponce potassée, scellés aux deux bouts, permettant d'effectuer le dosage au laboratoire, après un temps indéfini.

La série des appareils se compose:

1° D'une canne renfermant une série de tubes en cuivre rouge, se déployant et s'ajustant les uns au bout des autres, comme les différentes parties d'une canne à pêche, et permettant de puiser l'air à une distance suffisante de l'opérateur, pour que sa respiration ne puisse vicier d'acide carbonique l'air passant à travers les tubes à ponce potassée;

2° D'un cylindre en zinc Z, devant contenir les tubes (*Pl. III, fig.* 2), muni à ses extrémités de deux coiffes de même métal et de même diamètre, formant enveloppe, destinées à garantir, pendant le transport, les extrémités

de quatre tubes qui y sont fixés par des bouts de caoutchouc;

3° D'un barboteur B, témoin du passage du gaz dans les tubes à ponce potassée, servant en même temps à mesurer la pression de l'air dans le gazomètre;

4° D'un gazomètre G, à renversement, ayant de l'analogie avec celui qu'employait Brunner. Il est composé de deux cylindres égaux R et R', terminés par deux cônes et qui sont accouplés au moyen de deux barres. L'appareil oscille par le milieu autour des écrous *b* et *b'*, fixés sur deux montants *m* et *m'*. Une croix double articulée sert de base au gazomètre. Les deux montants *m* et *m'*, munis d'équerres en fer, sont maintenus solidement par quatre écrous *e*, *e'*, *e''*, *e'''* sur la base de l'appareil.

Ce dispositif permet de monter et de démonter le gazomètre, qu'on peut ainsi transporter facilement, dans une caisse de 30^{cm} de côté et de $1^{m},20$ de longueur.

Des caisses spéciales (*Pl. III, fig.* 3) pouvant contenir 16 tubes, isolés les uns des autres, en permettent le transport facile.

Le réservoir R communique avec le réservoir R', par deux tubes en verre fixés dans les bouchons qui ferment les gazomètres et reliés par le caoutchouc *s*.

Chaque réservoir porte un tube de Mariotte, terminé à la partie inférieure par un capuchon, destiné à empêcher l'eau, s'écoulant du réservoir supérieur, de pénétrer dans le tube du réservoir inférieur. A la partie supérieure, chaque tube de Mariotte, muni d'un tube en caoutchouc *a* et *a'*, porte une tubulure latérale *d* et *d'*, qui le relie à un grand tube en cuivre *tt'*, recourbé à angle droit à ses extrémités, et sur lequel est soudé une tubulure latérale *l*, destinée à mettre le gazomètre en communication avec les tubes à ponce potassée. Une clavette *c*, fixée dans le montant *m*, et pouvant pénétrer par un trou pratiqué dans la barre qui relie les deux réservoirs, permet de maintenir ceux-ci dans une position verticale.

Pour faire passer un volume déterminé d'air dans un tube à ponce potassée, on monte l'appareil comme il est représenté dans la *Pl. III, fig.* 2, en ayant soin d'orienter la canne C de façon que l'opérateur soit placé sous le vent.

On commence par introduire dans le réservoir R un volume mesuré d'eau, suffisant pour le remplir presque entièrement, en ayant soin d'interrompre la communication avec le réservoir R', au moyen d'une pince placée en *s*. Cette quantité d'eau, qui, dans nos expériences, était de 12^{lit}, aspire en s'écoulant un volume d'air égal au sien, à une pression et à une température mesurées.

Après avoir fermé le réservoir R, on place une pince en *a* et une pince en *d'*, à la partie inférieure de l'appareil. Dans ces conditions, en desserrant la pince placée en *s*, l'eau du réservoir R s'écoule régulièrement de R en R', et est remplacée par l'air qui a traversé le tube à ponce potassée. Le réservoir R étant vide, on met une pince en *s*, la pince de *a* en *d*, on retire la clavette *c* et on renverse l'appareil, en le faisant pivoter autour de *bb'*; la pince placée en *d'* est transportée en *a'*, et, celle en S étant enlevée, l'aspiration de l'air se fait comme dans la première opération. On continue ainsi jusqu'à ce qu'on ait opéré sur un volume d'air voisin de 300^{lit}.

Ces appareils ont fonctionné, sur le terrain, d'une manière satisfaisante et aucun accident n'a compromis nos résultats.

Le point que nous avons choisi comme station de recherche est le sommet du pic du Midi, situé dans les Pyrénées, à une altitude de 2877^{m} au-dessus du niveau de la mer. Les raisons qui ont déterminé le choix de ce pic pour l'établissement d'un observatoire météorologique ont motivé notre préférence. Le massif isolé qui le constitue est éloigné de sommets élevés; l'air qui y circule est généralement celui des courants supérieurs, ainsi que

l'indique le déplacement horizontal des brouillards des vallées. La vitesse très grande du vent éloigne tout soupçon d'une influence locale; de plus, les bâtiments presque achevés de l'observatoire qu'on installe au sommet nous offraient un abri et des ressources, obligeamment mis à notre disposition par MM. le général de Nansouty et Vaussenat, que nous désirons remercier publiquement de leur accueil et de leur concours.

Les prises ont été faites à raison de deux ou trois par jour, le matin, au milieu de la journée et le soir. Les tubes ont été scellés immédiatement après chaque prise.

Les résultats obtenus sont consignés dans le Tableau suivant :

TABLEAU N° 4. — *Pic du Midi.*

DATES	HEURES.	PRESSION barométrique.	TEMPÉRATURE.	ÉTAT DE L'ATMOSPHÈRE.	VOLUME D'AIR employé à 0° et 760mm.	AC. CARBONIQUE pour 10000 p. d'air (en volume).
1881.		mm	°		lit	
9 août	12h 36m S. à 4h 0m S.	534,0	14,0	Ciel très pur, soleil toute la journée, vent S.-O. assez fort.	200,2	3,01
9 »	4h 0m S. à 7h 35m S.	534,0	10,0	» » vent S.-O.	197,6	2,95
10 »	8h 33m M. à 2h 7m S.	540,0	14,0	» » vent N.-O. faible.	237,3	2,91
10 »	2h 7m à 6h 58m	541,0	13,0	» » vent N.-O.	206,7	2,75
11 »	7h 34m M. à 11h 18m M.	541,0	14,0	» » vent S.-E. variable.	237,2	2,93
11 »	11h 19m M. à 3h 1m S.	541,0	15,0	» » vent S.-E. variable.	235,4	2,80
11 »	3h 2m S. à 6h 45m S.	541,0	14,0	» » vent S.-E. variable.	236,8	2,76
12 »	7h 19m M. à 10h 50m M.	539,0	14,0	» » vent S.-E. très faible.	236,2	2,87
12 »	10h 51m M. à 2h 24m S.	539,0	15,5	» » vent S.-E. très faible.	233,5	2,85
12 »	2h 25m S. à 6h 7m S.	539,0	14,0	» » vent S.-E. très faible.	235,3	2,79
13 »	11h 10m M. à 2h 40m S.	534,0	13,5	Brouillard, vent S.-O. assez fort.	234,3	2,87
13 »	2h 43m S. à 6h 28m S.	534,0	10,5	Brouillard, vent S.-O. assez fort.	221,5	2,69
14 »	9h 31m M. à 1h 17m S.	533,0	12,0	Beau temps, vent S.-O.	243,1	2,93
14 »	1h 17m S. à 4h 55m S.	533,0	12,5	Beau temps, vent S.-O.	234,6	2,89

La moyenne de ces résultats conduit au chiffre de 2,86, extrêmement voisin de celui que nous avions obtenu dans la plaine de Vincennes.

Comme points de comparaison, on a fait des prises dans deux vallées basses des Pyrénées, près de Pierrefite (altitude 507m) et près de Luz (altitude 740m).

On a obtenu :

		Hauteur barom.	Températ.	Acide carbon.
	h h	mm		
Pierrefitte,	5 août, de 2 à 5 du soir.	718	32°, temps clair.	2.79
Id.	6 août, de 8 à 11 du matin.	722	26°, brouillard.	3.00
Luz......	7 août, de 8 à 11 du matin.	699	24°,	2.66

Cette dernière prise faite au milieu d'une végétation puissante.

Tous les chiffres que nous avons obtenus sont donc voisins de ceux trouvés dans les parties inférieures de l'atmosphère, tant par nous-mêmes que par M. Reiset et M. Schulze, dans des stations très variées. Dans nos expériences du pic du Midi, la direction du vent et l'état de l'atmosphère avaient éprouvé des variations ; nous avons donc opéré dans des conditions diverses, et cependant le taux de l'acide carbonique est resté sensiblement constant.

Ces observations vérifient celles de M. Reiset et confirment la théorie de M. Schlœsing [1] sur l'échange de l'acide carbonique entre l'air et les mers, ces dernières faisant fonction de régulateur. En effet, les mers sont des réservoirs immenses de bicarbonates qui peuvent, suivant que la tension de l'acide carbonique augmente ou diminue dans l'air, absorber ou céder une partie de leur acide carbonique et rétablir ainsi l'équilibre quand il est rompu par le fait de la végétation ou de la combustion des matières organiques à la surface du globe.

---

[1] *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. XC, p. 1410.

En résumé, ces recherches montrent que l'acide carbonique est répandu d'une manière uniforme dans l'atmosphère, et que sa proportion ne subit, sous l'influence de l'altitude et de la direction des courants, que des variations peu considérables.

SUR L'ACIDE CARBONIQUE NORMAL DE L'AIR ATMOSPHÉRIQUE;

Par M. DUMAS.

Lu à l'Académie des Sciences, le 6 mars 1882.

Parmi les gaz que renferme l'air atmosphérique, il en est un qui présente un intérêt particulier, en raison du rôle qu'on lui attribue, soit dans l'équilibre des deux règnes organisés, soit dans les rapports qui s'observent à son égard entre la terre, l'air et les eaux : c'est l'acide carbonique.

Depuis qu'il a été constaté que les animaux consomment de l'oxgène et exhalent de l'acide carbonique comme produit de leur respiration, tandis que les plantes consomment de l'acide carbonique et exhalent de l'oxygène par un phénomène inverse, on s'est souvent demandé si la proportion d'acide carbonique contenue dans l'air ne représentait pas une sorte de réserve alimentaire sans cesse mise à profit par les plantes, sans cesse reconstituée par les animaux et depuis longtemps sans doute amenée, par cette double influence, à un état permanent.

D'un autre côté, comme l'a démontré depuis longtemps M. Boussingault, les terrains volcaniques, par leurs fissures et par leurs bouches d'éruption, exhalent constamment de l'acide carbonique en quantités énormes. Les dépôts de carbonate de chaux qui se forment continuellement au fond des mers en fixent au contraire des quantités dont l'impor-

tance des couches calcaires existant à la surface du globe nous donne une juste idée. Il est permis de penser qu'à côté des grands volumes d'acide carbonique que les terrains volcaniques, même les plus anciens, répandent dans l'air et des masses de carbonate de chaux qui se précipitent au fond des mers, les résultats attribués à l'action des animaux et à celle des plantes, soit pour fournir, soit pour enlever à l'air l'acide carbonique physiologique, n'ont pas une importance comparable à ceux que représentent les phénomènes qui se rapportent à ces échanges purement géologiques.

Dans ces derniers temps, par une heureuse application du principe de la dissociation, M. Schlœsing a montré que la proportion d'acide carbonique contenue dans l'air était en rapport avec celle de bicarbonate de chaux tenue en dissolution dans l'eau des mers. Quand la dose d'acide carbonique diminue, le bicarbonate de chaux marin se dissocie, la moitié de son acide carbonique passe dans l'atmosphère et le carbonate neutre de chaux se dépose. La vapeur aqueuse, en se condensant dans l'air, entraîne à son tour une partie de l'acide carbonique qui s'y trouve et, en tombant en pluie sur le sol, y reprend la chaux nécessaire à la formation du bicarbonate qui se rend au milieu des mers.

Le rôle physiologique de l'acide carbonique, son influence géognosique et ses rapports avec les phénomènes météorologiques les plus habituels à la surface de la terre, tout conduit à attribuer une importance particulière aux études qui ont pour objet la détermination de la proportion normale d'acide carbonique contenue dans l'air.

Mais cette détermination offre de grandes difficultés. Il n'est pas donné à tout le monde de toucher à des questions de cette nature, et tous les procédés n'y sont pas bons. La pensée qui se présenterait la première à l'esprit consisterait à confiner dans un vase un volume d'air connu et à me-

surer ou à peser l'acide carbonique qui s'y trouve. On aurait ainsi pour un lieu et pour un moment donnés le rapport exact entre le volume de l'air et celui de l'acide carbonique qu'il contient.

Mais si l'on opère avec un ballon de 10^{lit}, par exemple, il ne renfermera que 3^{cc} d'acide carbonique, c'est-à-dire 6^{mg}, et, soit qu'on les mesure, soit qu'on les pèse, l'erreur s'élèvera facilement à 10 pour 100 de la valeur à apprécier. On ne pourra donc rien conclure des résultats observés.

On a été conduit, en conséquence, à augmenter le volume d'air, c'est-à-dire à diriger à travers des condenseurs propres à arrêter l'acide carbonique un filet d'air dont on apprécie le volume exact par les procédés connus.

Mais, en ce cas, le passage doit être lent; l'opération se prolonge pendant plusieurs heures, et, comme l'air est agité sans cesse par des mouvements dans le sens vertical ou dans le sens horizontal, l'expérience commencée avec l'air d'un lieu peut se terminer réellement avec de l'air venant d'un autre lieu fort éloigné. Dans une expérience effectuée à Paris, se prolongeant pendant vingt-quatre heures, par un air se déplaçant seulement à raison de 4^{m} à la seconde, on pourrait commencer avec l'air du département de la Seine et finir avec celui du département du Rhône ou des confins de la Belgique, selon la direction du vent.

Tant qu'on n'aura pas trouvé des procédés d'analyse assez délicats pour apprécier avec certitude des centièmes ou au moins des dixièmes de milligramme d'acide carbonique, il sera donc très difficile de déterminer sa proportion dans l'air, pour un lieu et pour un moment donnés. On sera souvent dans le cas d'opérer en plaine sur de l'air descendu des hauteurs et d'analyser en plein jour de l'air ayant subi au loin l'influence de la nuit ([1]).

([1]) Le procédé employé par M. Schulze, qui lui a permis d'opérer sur

D'autres difficultés se présentent dans des études de cette nature. Il semble très facile de recueillir l'acide carbonique dans des tubes garnis de potasse et d'en apprécier la quantité par la différence de poids de ces tubes avant et après l'absorption du gaz; mais à combien de causes d'erreur ne s'est-on pas trouvé exposé en suivant cette méthode? La potasse a-t-elle eu le contact de quelque matière organique, elle absorbera de l'oxygène. La pierre ponce, qui sert à diviser la solution de potasse, contient-elle du protoxyde de fer, elle absorbera également de l'oxygène. Dans les deux cas, cet oxygène ajoutera son poids à celui de l'acide carbonique.

Tout expérimentateur qui s'est trouvé forcé de peser deux fois des appareils un peu compliqués, à quelques heures de distance, sait à combien d'incertitudes on est exposé, quand il faut tenir compte des variations de température ou de pression de l'air et des changements d'état hygrométrique de la surface des appareils. Après avoir lutté, et souvent sans succès, contre les difficultés que présentent des déterminations de cette nature, on en vient à se défier de toute appréciation qui ne repose que sur des différences de poids et à préférer les méthodes qui, mettant à nu la matière dont il s'agit d'évaluer la proportion, permettent de la voir, de la toucher, de la peser ou de la mesurer, à l'état libre et sous sa forme naturelle.

Tout le monde connaît les expériences classiques de Thenard, de Th. de Saussure, de notre confrère M. Boussingault, relativement à la proportion de l'acide carbonique contenu dans l'air; elles ne demandaient qu'à être régularisées et multipliées.

M. J. Reiset, en se consacrant, à ce sujet, à des études

quatre ou cinq litres d'air seulement et qui lui a fourni des résultats d'une exactitude évidente, ne semble pas de nature à être employé par tous les expérimentateurs. Il faut posséder, pour s'en servir, la délicatesse de main très rare dont il a fait preuve.

longues et pénibles, et se pénétrant des considérations auxquelles leur discussion conduit, s'est arrêté à un procédé qui présente toutes les garanties d'exactitude.

L'air qui fournit l'acide carbonique est appelé à travers les appareils d'absorption au moyen de deux aspirateurs de 600^{lit} de capacité. La température de cet air et sa pression sont mesurées avec précision.

L'acide carbonique est absorbé par l'eau de baryte contenue dans trois barboteurs. Le dernier, servant de témoin, demeure limpide et démontre, par conséquent, qu'il ne se forme pas de bioxyde de baryum. Le titre de l'eau de baryte employée étant connu, on détermine par l'acide sulfurique celui de l'eau de baryte surnageant le carbonate formé et on en déduit la quantité de carbonate obtenue, et par suite celle de l'acide carbonique.

Ces expériences laborieuses, dont la durée a varié, quant au temps employé au passage de l'air, entre six heures et vingt-cinq heures, exigent au moins deux journées d'un travail assidu.

Elles ont été répétées 283 fois par M. J. Reiset, en 1872, 1873, 1879 et 1880. Elles ont eu lieu par des temps calmes, par des vents violents et au milieu des tempêtes. L'air a été puisé sur les bords de la mer, au milieu de la campagne, à ras de terre dans les récoltes, sous bois et enfin à Paris.

Dans ces circonstances si diverses, la proportion d'acide carbonique varie peu; elle se maintient entre 2,94 et 3,1, chiffre qu'il faut considérer comme de grandes moyennes, en raison du vaste espace qui a fourni l'air analysé.

Lorsqu'il s'agit de l'air atmosphérique libre, la quantité d'acide carbonique qu'il renferme semble donc à peu près fixe, ainsi que cela doit être d'après le rapport signalé par M. Schlœsing entre le bicarbonate de chaux de l'eau des mers et l'acide carbonique de l'air. La seule cause qui semble propre à faire varier la quantité géologique d'acide carbonique de l'atmosphère consiste dans la formation du

brouillard. La vapeur d'eau, en se condensant, ramasse l'acide carbonique, et l'air brumeux se montre généralement plus chargé de ce gaz que l'air ordinaire.

D'ailleurs, que l'acide carbonique soit en moindre quantité dans l'air pris au milieu des trèfles ou de la luzerne, en plein jour et en été, c'est-à-dire en plein foyer de réduction, cela n'a rien qui puisse surprendre; si quelque chose étonne en pareil cas, c'est que l'acide carbonique ne descende pas au-dessous de 2,8.

De même, que dans Paris, au milieu de tant de sources d'acide carbonique : combustion dans les foyers, respiration de l'homme et des animaux, destruction spontanée des matières organiques, on voie l'acide carbonique ne pas dépasser 3,5, il y a lieu d'en être surpris.

Car, si la grande moyenne qui représente l'acide carbonique atmosphérique normal diffère peu de 2,9 à 3,0, il n'est pas douteux que, pour des circonstances locales, pour des espaces limités et pour des conditions météorologiques exceptionnelles, il puisse y avoir de notables variations dans cette proportion. Mais ces variations n'intéressent pas les lois générales de la constitution de l'atmosphère.

Il y a donc deux points de vue bien distincts, sous lesquels on peut considérer la mesure de l'acide carbonique contenu dans l'air.

Le premier, qui consiste à l'envisager comme élément géologique appartenant à l'enveloppe gazeuse du globe prise dans son ensemble, conduit à estimer à 3^{vol} pour 10 000 environ le rapport général qui exprime sa proportion dans l'air.

Le second, qui se rapporte aux phénomènes accidentels et locaux résultant de l'action des animaux, de celle des plantes, des effets des foyers, de celui des masses de matières organiques en décomposition, des émanations volcaniques, enfin de l'action des brouillards et des pluies, fait

connaître les changements qui peuvent survenir dans un air soumis à des influences circonscrites, à un air en quelque sorte confiné. Sans nier l'intérêt qu'elles offrent au point de vue de la Météorologie ou de l'Hygiène, on ne peut pas assigner à ce dernier point de vue le même rang qu'au premier.

Les expériences de M. J. Reiset, par leur nombre, leur précision, l'importance des volumes sur lesquels elles ont porté, les années mêmes qui les séparent, ont établi d'une manière définitive deux vérités dont l'histoire du globe aura désormais à tenir compte : la première, c'est que la proportion de l'acide carbonique dans l'air varie à peine ; la seconde, qu'elle s'éloigne peu de $\frac{1}{10000}$ en volume.

Ces vérités sont pleinement confirmées par les résultats obtenus en 1868, 1869, 1870 et 1871, à Rostock. M. Franz Schulze donne en effet, comme moyenne, avec de très faibles écarts :

Pour 1869 (année entière)......	2,8668
Pour 1870 (»)......	2,9052
Pour 1871 (six premiers mois)...	3,0126

Plus récemment, MM. Müntz et Aubin, dont l'exactitude est bien connue de l'Académie, ont analysé, par un procédé qui leur est propre, l'air recueilli dans la plaine à Paris, et celui qu'ils ont pris au pic du Midi et au sommet du Puy-de-Dôme. Leurs résultats s'accordent avec ceux qui ont été publiés par M. J. Reiset et par M. Schulze.

La grande moyenne de la proportion de l'acide carbonique dans l'air paraît donc bien près d'être fixée; mais, ce point de départ établi, il reste à étudier les variations dont elle pourrait être susceptible, non par des causes locales, ce qui est de peu d'importance, mais par des causes générales se rattachant aux grands mouvements de l'atmosphère. C'est sur cette étude, qui exige le concours d'un certain nombre d'observateurs placés sur des points

divers et éloignés du globe, opérant simultanément par des procédés comparables, que je me permets d'appeler l'attention de l'Académie et celle des missions chargées d'aller observer, dans les stations favorables, le passage de Vénus sur le Soleil. Les procédés et les appareils de MM. Müntz et Aubin fournissent les moyens propres à ces déterminations et semblent pouvoir suffire à la solutiou du problème de philosophie naturelle que présente la détermination de la proportion de l'acide carbonique de l'atmosphère dans le temps présent.

Si ces expériences, comme il y a lieu de le croire, donnent des résultats satisfaisants, on trouvera convenable, je l'espère, d'organiser ensuite sur des points bien choisis les observations annuelles nécessaires à la détermination des variations que les siècles futurs seraient dans le cas d'amener dans cette proportion.

RECHERCHES EXPÉRIMENTALES SUR LA CONDUCTIBILITÉ THERMIQUE DES MINÉRAUX ET DES ROCHES;

PAR M. J. THOULET,

Maître de Conférences à la Faculté des Sciences de Montpellier.

Les expériences qui suivent ont pour objet de mesurer la conductibilité thermique des minéraux et des roches. Elles ne se proposent point d'étudier la disposition ou la forme des courbes de conductibilité par rapport à une section d'orientation cristallographique déterminée; ces questions ont été déjà élucidées par les recherches de plusieurs physiciens ou minéralogistes, parmi lesquels on peut citer de Senarmont, et plus récemment MM. Rontgen, en Allemagne, et Jannettaz, en France. Ces expériences cherchent à établir, au point de vue de la conductibilité

thermique, une échelle comparative entre les différentes roches et à déterminer expérimentalement pour chacune d'elles une valeur numérique telle que sa connaissance permette immédiatement de savoir qu'une certaine espèce de roche conduit plus facilement la chaleur qu'une autre espèce et d'évaluer numériquement cette facilité. On verra plus loin qu'au moyen de cette donnée expérimentale le calcul sera en mesure de déterminer le coefficient de conductibilité, c'est-à-dire la quantité de chaleur qui entre dans un mur homogène indéfini ou qui en sort, pendant l'unité de temps, à travers l'unité de surface quand l'épaisseur est égale à l'unité et quand la différence de température des faces extrêmes est égale à 1° C.

Toutefois, avant d'exposer le mode d'expérimentation et de donner le détail des expériences, il ne sera pas, je crois, inutile d'énoncer le but que je me suis proposé. Le présent travail étant le premier d'une série, il importe de montrer, dès le début, l'idée qui servira de lien à diverses recherches et qui est l'essai de justification d'une hypothèse théorique basée sur un ensemble d'observations et d'analogies, bien qu'elle offre encore de nombreuses lacunes dans ses diverses parties. Les théories et les hypothèses sont utiles à la science, car, alors même qu'elles ne sont point l'expression de la vérité, elles sont la condensation sous une forme abrégée et facile à retenir d'une suite de faits qui autrement seraient dépourvus de liaison entre eux. Si l'expérience les fait reconnaître comme fausses, leur exposé consciencieux aura eu du moins l'avantage de provoquer la discussion, ce qui est une manière de permettre à la vérité d'apparaître mieux et plus tôt, et elles éviteront ainsi à d'autres une recherche vaine. C'est dans cet esprit que je vais énoncer l'hypothèse suivante sur la genèse des roches éruptives.

Les roches éruptives, avec les caractères extérieurs que nous leur connaissons, les minéraux qui les constituent,

la composition chimique particulière de ceux-ci, c'est-à-dire leur individualité même, leurs propriétés cristallographiques et physiques, sont le résultat de phénomènes absolument analogues à ceux qui se produisent au sein d'un alliage métallique qui se refroidit. En d'autres termes, les roches éruptives sont des alliages ou des dissolutions au sein desquels, pour une même composition chimique totale, se sont produites des cristallisations de minéraux variables selon les conditions physiques en quelque sorte ambiantes. Parmi ces conditions physiques, le refroidissement a exercé une influence prépondérante. Etant donnée la même composition chimique pour plusieurs roches analysées en bloc, celles-ci présenteront une composition minéralogique élémentaire variable selon les circonstances. Prenant un exemple qui nous ramènera au présent travail, deux dykes de même nature chimique, de même épaisseur, en un mot, toutes choses étant égales d'ailleurs, auront une nature minéralogique différente si elles ont été injectées à travers des roches de conductibilité thermique différente qui auront permis à l'une de se refroidir lentement tandis que l'autre aura été obligée à une solidification rapide. Il s'agit donc ici d'une théorie de la genèse des roches éruptives basée sur la Chimie et la Physique. Je n'entrerai pas dans plus de détails au sujet d'une opinion personnelle et n'invoquerai pas pour la soutenir les faits si importants reconnus par Bunsen, par Rudberg, et plus récemment par Lehmann et par Sorby : il m'aura suffi d'expliquer comment il se fait que, admettant en principe l'identité des roches éruptives et des alliages, j'ai cherché tout d'abord à savoir dans quels vases ces alliages naturels se refroidissaient le plus promptement.

Pour mesurer la facilité plus ou moins grande qu'une roche offre au passage de la chaleur, nous mesurerons le temps nécessaire à une même quantité de chaleur pour traverser une même épaisseur des différentes variétés de

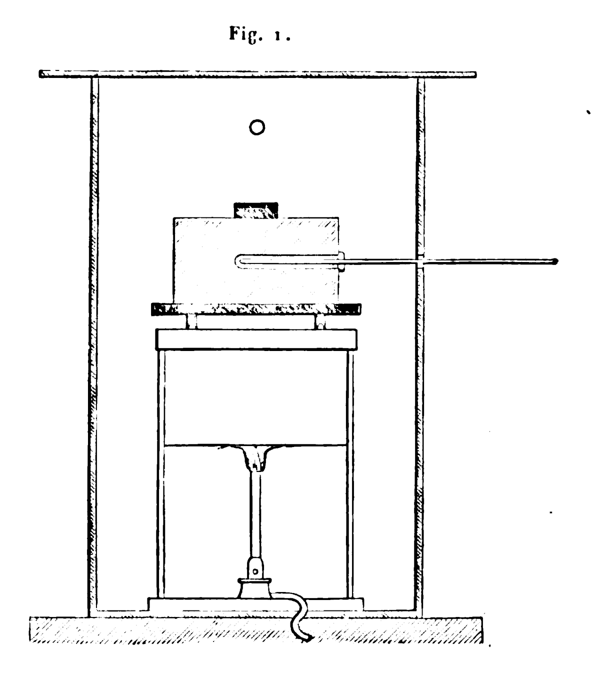
roches. Dans le cas actuel, nous appellerons *résistance thermique* d'un minéral ou d'une roche le temps plus ou moins long s'écoulant pour qu'une quantité de chaleur représentée par 34° C., partant d'une source à la température constante de 100° C., franchisse une épaisseur de $0^m,01$ de la roche. Le chiffre représentant cette résistance est indépendant de toute espèce de type particulier de minéral ou de métal considéré comme unité, et il est évident que la véritable conductibilité thermique d'une roche, ou la facilité avec laquelle elle se laissera traverser par la chaleur, sera inversement proportionnelle à sa résistance telle que nous l'avons définie. Si, pour plus de clarté dans notre énoncé, nous assimilons pour un instant la chaleur à un fluide tel que l'eau, par exemple, nous comparerons notre résultat expérimental à celui qu'on obtiendrait en mesurant la porosité de divers milieux par les temps que mettrait un même poids ou un même volume d'eau, s'écoulant d'un réservoir contenant une hauteur constante de liquide, à traverser une épaisseur déterminée de ces milieux, formant une portion constante de la paroi inférieure du réservoir.

Pour obtenir la résistance thermique d'une roche, il fallait donc compter le temps compris entre le passage de deux températures fixes, marquées par la fusion de deux corps offrant des points de fusibilité différents. L'évaluation du temps se fait aisément; il suffit, en effet, d'employer un pointeur à secondes et de noter l'apparition du premier phénomène et celle du second. Les autres particularités de l'expérience ne laissaient pas que d'offrir certaines difficultés pratiques résultant soit de la recherche en elle-même, soit de l'absence de certaines ressources dont les laboratoires de province sont moins abondamment fournis que ceux de Paris et qui obligent souvent à remplacer des appareils absents par un peu d'ingéniosité. L'exposé des tentatives et des modifications successives que

j'ai accomplies montrera d'ailleurs le degré de confiance que l'on peut accorder à ces déterminations. Occupons-nous successivement de la source de chaleur, des index, et enfin des roches à expérimenter.

La source de chaleur (*fig.* 1) est un bloc de fer forgé, de forme parallélépipédique, mesurant 0^{m},11 sur 0^{m},77

Fig. 1.



et 0^{m},58 de hauteur, du poids de 3^{kg},800 et percé longitudinalement d'une cavité remplie de mercure fermée par un bouchon, traversé lui-même par un thermomètre à mercure gradué jusqu'à 180°. Ce bloc, parfaitement poli à sa face supérieure, repose sur une plaque de fonte mesurant 0^{m},12 sur 0^{m},14, de 0^{m},07 d'épaisseur et pesant 1^{kg},170, qui est placée sur un trépied en fer supporté par un support ordinaire de laboratoire. Le tout pèse environ 6^{kg},200. Par-dessous se trouve un bec Bunsen en commu-

nication avec un tube en caoutchouc muni d'un robinet. Le bloc, étant en fer forgé, conduit moins bien la chaleur que s'il était en cuivre; en revanche, l'uniformité de température est moins difficile à obtenir et, une fois obtenue, se conserve plus longtemps. La plaque de fonte sert à égaliser la chaleur du bec Bunsen, qui évidemment ne la chauffe qu'en un seul point; enfin l'appareil, dans son ensemble, offre une masse assez considérable pour être relativement peu sensible aux influences perturbatrices passagères tendant à le refroidir. Pour les températures élevées, de 120° à 160°, le bec Bunsen suffisait; pour les températures basses, de 100° à 120°, on ajoutait à la partie supérieure du bec un ajutage constitué par un bouchon traversé d'un petit tube de verre, ce qui donnait lieu à une flamme éclairante, moins chaude et plus facile à régler. Le tout était placé dans une caisse en bois mince à paroi antérieure mobile, comme une porte, percée de deux trous, l'un à sa partie inférieure pour laisser passer le tube en caoutchouc amenant le gaz, l'autre latéralement pour la tige du thermomètre; la face supérieure ouverte était fermée par un verre à vitre afin d'éviter les courants d'air froid, et comme, pendant les expériences, l'intérieur de la caisse était peu éclairé, on avait soin de se placer devant une fenêtre et d'en renvoyer par réflexion la lumière à l'aide d'un petit miroir tenu à la main. Quand, avant de commencer une série d'expériences, on avait trop fortement échauffé le bloc et dépassé la température à laquelle on désirait opérer, un moyen bien facile et prompt d'abaisser cette température consistait à placer pendant quelques instants en contact avec le bloc un plateau (disque de tour de lapidaire) en laiton bon conducteur, qui absorbait pour ainsi dire la chaleur et faisait immédiatement descendre le thermomètre; en tournant le robinet, on réglait ensuite la hauteur de la flamme du bec Bunsen, et de cette façon, avec quelques tâtonnements,

on pouvait aisément, dans le bloc, obtenir la température désirée, indiquée par le thermomètre et restant constante pendant un temps suffisamment long pour permettre un grand nombre d'expériences.

La forme choisie pour les échantillons de roche est celle d'un parallélépipède dont les deux bases parfaitement planes et parallèles entre elles sont des carrés de $0^m,03$ de côté, tandis que leur hauteur est de $0^m,015$ pour une première série d'expériences, d'un peu moins de $0^m,010$ pour une seconde série, et de $0^m,006$ ou $0^m,008$ pour une troisième. Afin d'éliminer l'influence du poli de la surface du contact, influence variable et qu'on ne pourrait négliger, je recouvre les deux bases du parallélépipède d'une feuille de papier d'étain (papier à chocolat), ayant environ $0^{mm},01$ et collée non pas au moyen de gomme arabique ou de colle de pâte, ainsi que je l'avais fait d'abord, substances qui par la chaleur deviennent cassantes, se brisent et occasionnent des boursouflures, mais avec le mélange appelé *mixtion,* composé principalement d'huile de lin, et dont on se sert dans l'industrie pour fixer l'or en feuilles. Cette mixtion, après bien des essais, a été trouvée parfaitement convenable pour le but proposé; elle maintient la feuille d'étain unie et adhérente, et, quelle que soit la température, ne devient jamais cassante. La feuille d'étain offre encore l'avantage, dans le cas de roches hétérogènes, de totaliser en quelque sorte, par sa conductibilité propre, les diverses conductibilités des minéraux composants et d'en donner expérimentalement la moyenne. Afin de rendre identiques, pour toutes les roches, les pouvoirs émissif et absorbant, les quatre faces latérales de chaque parallélépipède ont été recouvertes d'une couche de gouache pour l'aquarelle, qui est, comme on le sait, de la céruse finement broyée et fixée à l'eau gommée.

Le choix des matières fusibles servant d'index a été assez pénible. Il fallait constater par un phénomène bien

net et bien apparent le moment précis de la fusion de ces index. Je me suis servi d'abord de fiches en métal, puis en bois, assez longues, chargées d'un fort grain de plomb à leur extrémité supérieure, afin de les mettre en état d'équilibre instable, et collées avec de la matière fusible à la surface de l'échantillon par leur extrémité opposée amincie. L'expérience n'a pas été favorable à la continuation de leur emploi. D'autre part, j'ai essayé des index en suif, en cire d'abeilles, en phosphore, en paraffine, etc., et j'ai fini par adopter des index en stéarine et en cire de Carnauba, à cause des avantages suivants. Ces corps sont fusibles à des températures assez basses, le premier à 50°, le second à 84°; on en place un petit fragment sur la surface de la feuille d'étain recouvrant la roche, et par l'approche d'une aiguille à tricoter en acier, chauffée au rouge, on les fond en une petite sphère de $\frac{1}{3}$ à $\frac{1}{4}$ de millimètre de diamètre, parfaitement visible par sa couleur opaque d'un blanc pur ou d'un blanc jaunâtre sur le fond brillant de la feuille d'étain. Ces petites sphères ne doivent ni être étalées sur l'étain ni être simplement déposées sur celui-ci, car, dans le premier cas, elles fondraient trop tôt, et trop tard dans le second; en outre, la dimension de la surface de contact différerait suivant les expériences. On arrive sans difficulté à les faire adhérer légèrement en éloignant rapidement l'aiguille d'acier rougie au moment où apparaît sur la petite boulette une sorte de clignement ressemblant un peu à l'éclair dans les coupellations. On retourne alors la plaque de roche portant les boulettes fusibles en la soutenant par les angles entre le pouce et l'index de la main gauche et on les choque légèrement contre un plan résistant; si les boulettes sont fixées, mais étalées, ou si elles tombent, on en fond de nouvelles. Examinées à la loupe, elles sont parfaitement sphériques.

Cependant l'avantage le plus considérable en faveur de

l'emploi de la stéarine et de la cire de Carnauba est que ces corps, qui sont opaques à froid, deviennent limpides et transparents quand ils sont fondus; on est dès lors très nettement averti de l'instant où s'accomplit la fusion. La dimension de ces index, entre d'étroites limites qu'il est facile de ne pas dépasser, est sans influence sensible sur l'apparition de la fusion, et il en est de même de la position qu'ils occupent sur la plaque de roche. Cependant, pour plus de sécurité, je les ai toujours placés à peu près au même endroit, proche du centre de la préparation.

L'expérience se fait de la manière suivante : on note le poids de la roche, sa densité, son épaisseur à l'aide du microscope Bertrand, qui est muni d'un vernier latéral très commode pour ces opérations; le poids des deux feuilles d'étain, celui de la gouache couvrant les faces latérales, la surface en contact avec le bloc et la surface égale en contact avec l'air, enfin la surface couverte de gouache. On dépose autour du centre de la plaque quatre index, deux en stéarine et deux en cire de Carnauba; on maintient successivement le bloc aux températures 100°, 105°, 110°, 120°, 130°, 140°, 150° et 160°, chacune d'elles donnant lieu à huit expériences pour le point 100, qui est plus particulièrement important, et à six expériences pour les autres températures. Chacune de ces expériences, portant sur quatre index, pouvait se considérer comme l'ensemble de quatre expériences dont on prenait la moyenne, de sorte qu'en définitive chaque point des courbes obtenues était la moyenne de trente-deux expériences pour la température 100 et de vingt-quatre pour les autres. On note par quatre points sur le pointeur à secondes les instants de fusion de chaque boulette. On retire ensuite la plaque de dessus le bloc, on la dépose sur un disque en laiton qui la refroidit rapidement, mais auparavant on a eu soin d'enlever la cire encore liquide avec le dos de la lame d'un canif et d'essuyer ensuite

l'étain avec un chiffon. Chaque expérience était séparée de la suivante par un intervalle de vingt à vingt-cinq minutes au moins, afin de laisser le refroidissement se faire suffisamment. En outre, afin d'avoir le bloc à la température voulue, on procède une fois à blanc, pour constater de combien le contact de la plaque abaisse la température du bloc, et l'on opère en prenant la moyenne. En d'autres termes, si le contact de la plaque fait descendre le thermomètre de 100° à 99°, on porte la température initiale du bloc à 101°. Pour chaque expérience, on note la température du laboratoire, dont cependant l'action me semble être rendue nulle sur le phénomène étudié, puisque l'on mesure le temps écoulé non pas entre le moment où l'on dépose la plaque froide sur le bloc chaud et celui où se produisent les fusions, mais l'intervalle entre la fusion de la stéarine et celle de la cire de Carnauba.

Une valeur étant obtenue pour une série d'expériences à une température déterminée, je l'ai prise pour élément de deux courbes différentes. Dans la première, les abscisses représentaient les températures et les ordonnées les temps en secondes ; dans l'autre, les abscisses représentaient les épaisseurs et les ordonnées les temps, de sorte que ces dernières étaient le développement en ligne droite des ordonnées de la première courbe. Le chiffre indiquant la résistance thermique de la roche s'obtient en mesurant directement la hauteur de l'ordonnée correspondant à l'abscisse $0^m,010$ sur la courbe épaisseurs-temps. La détermination de cette valeur pour un corps exige le pointage de huit points répétés pour trois épaisseurs et constituant par conséquent un total de 600 expériences. Ces courbes offrent l'avantage de se corriger les unes par les autres dans le cas d'une irrégularité accidentelle. A la rigueur, il n'était pas nécessaire de tant de données expérimentales, mais j'ai tenu à fournir à M. Lagarde tous les élé-

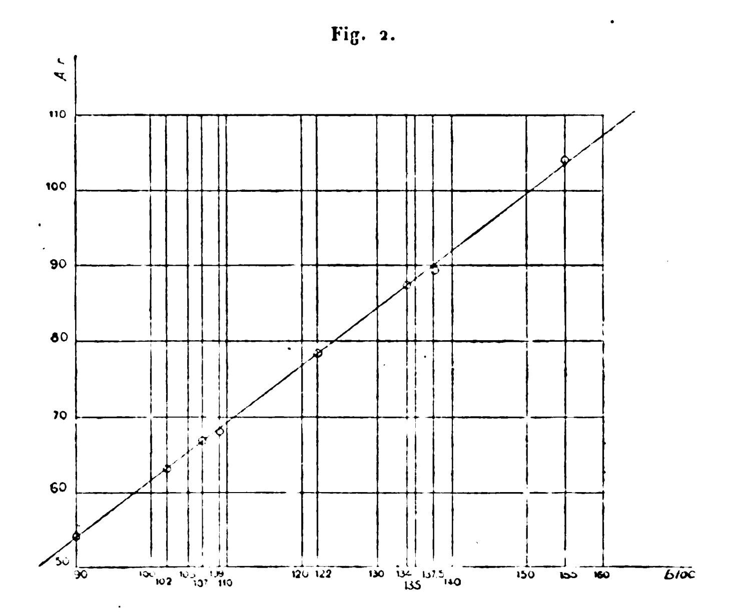
ments de l'étude mathématique à laquelle il a bien voulu se livrer à ma prière; de plus, telles que je les ai obtenues, elles peuvent servir à résoudre graphiquement, d'une façon approximative, le problème suivant, d'une importance capitale en pétrologie : Étant donnée une certaine température constante au contact d'une roche, connaître la température à laquelle se trouvera cette roche à des distances déterminées de la source de chaleur.

Pour terminer, nous avons cherché à nous rendre compte de l'influence exercée sur la surface supérieure de la plaque par le contact de l'air chaud contenu dans la boite. Nous avons pour cela pratiqué dans la paroi postérieure de la boîte un trou par lequel pouvait s'engager un thermomètre dont le réservoir occupait une position à peu près identique à celle des index fusibles dans une expérience quelconque. Le bloc a été amené à une température constante. L'équilibre de température étant bien établi, on a déposé sur le bloc une petite table en bois portée par quatre pieds en bois taillés en pointe, et dont la surface supérieure était couverte d'une feuille de papier d'étain collée à la mixtion. On se trouvait donc dans des conditions identiques à celles des expériences, à cette exception près que, le bois étant très peu conducteur, l'action exercée par la convection et par le rayonnement du bloc chaud était supprimée. On notait alors la température fixe prise par le thermomètre plongé dans l'air. La courbe (*fig.* 2) tracée en prenant pour abscisses les températures de la source et pour ordonnées celles de l'air a été trouvée être, dans les limites de température où l'on a opéré, une ligne droite. On le voit par les nombres du tableau suivant. Les valeurs marquées d'un astérisque ont été mesurées expérimentalement, les autres graphiquement.

Bloc.	Air.	Bloc.	Air.	Bloc.	Air.
90*...	54,0	110....	69,2	137,5*.	89,5
100....	61,5	120....	77,0	140....	92,0
102*...	63,0	122*...	78,5	150....	100,0
105....	65,5	130....	84,5	155*...	104,0
107*...	67,0	134*...	87,5	160....	107,5
109*...	68,0	135....	88,5		

Enfin j'ai reconnu expérimentalement que la température de la surface supérieure du bloc était la même que celle indiquée par le thermomètre placé dans du mercure au

Fig. 2.



centre du bloc. Il a suffi pour cela de déposer à la manière ordinaire des index sur le bloc, d'élever lentement la température et de constater qu'au moment de leur fusion le thermomètre indiquait exactement 50° pour les uns et 84° pour les autres.

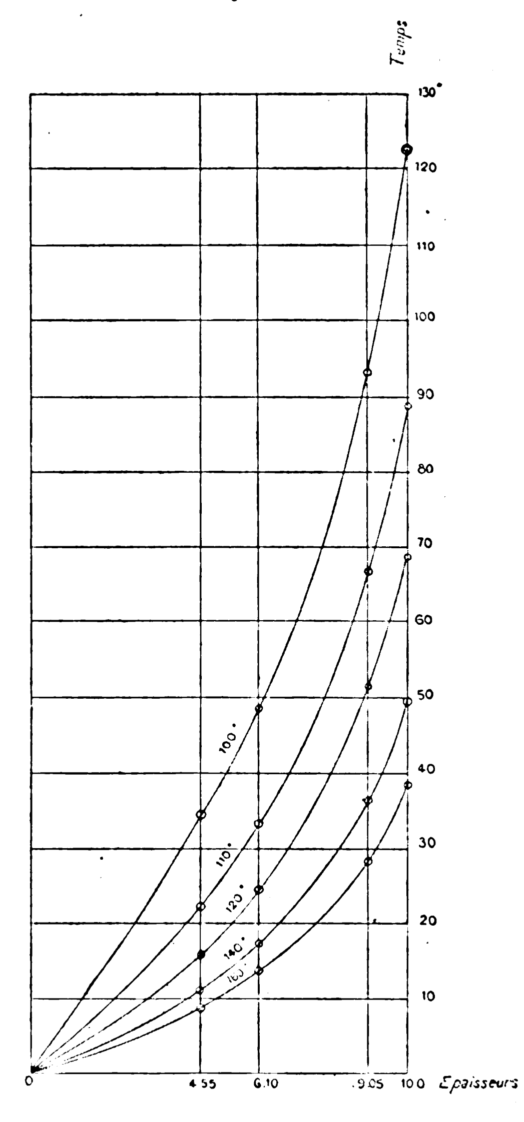
Nous allons maintenant nous occuper en détail de

chacun des trois corps expérimentés. Cette liste sera, bien entendu, continuée, de manière à comprendre les roches les plus importantes.

Pour chaque corps, deux séries de courbes ont été tracées ; l'une est celle des températures-temps, l'autre celle des épaisseurs-temps. La première a pour abscisses les températures du bloc et pour ordonnées le temps s'écoulant entre la fusion de l'index de stéarine et celle de l'index de Carnauba pour chaque température de 100° à 160° et pour une même épaisseur. Trois épaisseurs ayant été étudiées, il en résulte trois courbes que M. Lagarde montre être des hyperboles équilatères. Les valeurs trouvées expérimentalement sont figurées par des points entourés d'un cercle ; ces points sont reliés par l'hyperbole équilatère passant par deux d'entre eux et tracée graphiquement d'après la méthode connue. Les courbes des épaisseurs-temps, qui sont aussi des hyperboles, quoique non équilatères, sont obtenues par quatre points, dont le premier est l'origine des coordonnées, puisqu'il est évident que, pour une épaisseur nulle, le temps compris entre la fusion des deux index serait nul. Les trois autres points de la courbe sont déterminés expérimentalement, de sorte qu'en définitive, pour une abscisse égale à l'épaisseur étudiée, on a pour ordonnées les diverses ordonnées de la courbe températures-temps correspondante. On réunit les points par un trait continu, et l'intersection par l'ordonnée menée par l'abscisse $0^m,010$ de la courbe spéciale à 100° et déterminée comme il vient d'être dit est précisément ce que j'ai appelé *résistance thermique*. Les courbes épaisseurs-temps sont utiles non seulement pour mesurer la résistance thermique, mais encore parce qu'elles font immédiatement reconnaître, par une cassure dans leur tracé, une erreur quelconque invisible sur la courbe des températures-temps.

Verre (*fig.* 3 et 4).

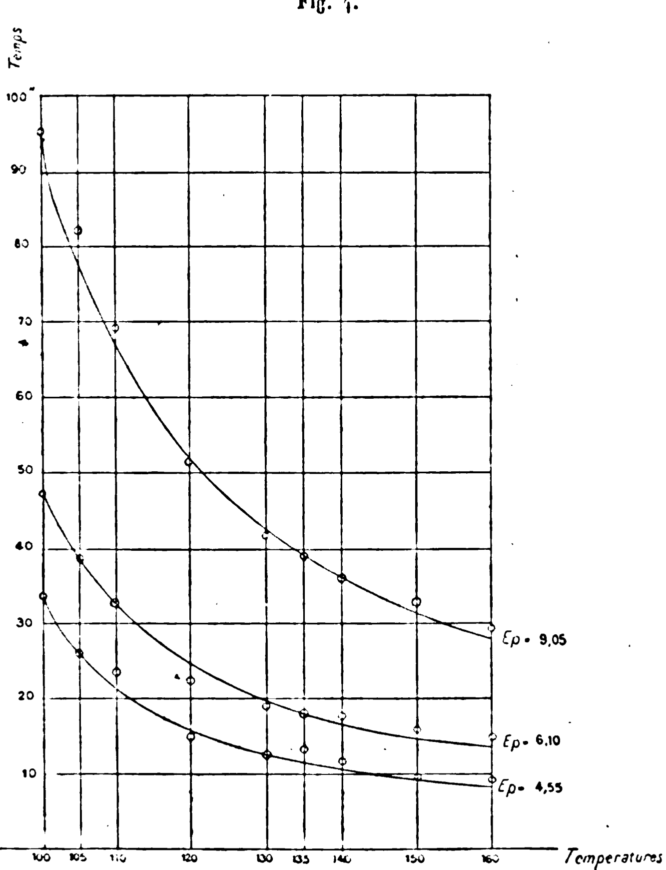
Fig. 3.



Première série d'expériences.

Poids total, verre, étain et céruse...........	22gr,437
Poids de la céruse........................	0gr,033
Surface de la céruse......................	1149mmq,35
Poids des deux feuilles d'étain...............	0gr,150
Épaisseur de chaque feuille d'étain............	0mm,01
Surface de contact de l'étain contre le bloc......	1007mmq,5
» » à l'air...........	1007mmq,5

Fig. 4.



Hauteur du verre .... $9^{mm},05$
Poids du verre .... $22^{gr},254$
Densité du verre 2,44

Deuxième série d'expériences.

Poids total, verre, étain et céruse .... $15^{gr},329$
Poids de la céruse .... $0^{gr},025$
Surface de la céruse .... $774^{mmq},7$
Poids des deux feuilles d'étain .... $0^{gr},161$
Épaisseur de chaque feuille d'étain .... $0^{mm},01$
Surface de contact de l'étain contre le bloc ..... $1007^{mmq},5$
» » à l'air .... $1007^{mmq},5$
Hauteur du verre .... $6^{mm},1$
Poids du verre .... $15^{gr},143$
Densité du verre 2,44

Troisième série d'expériences.

Poids total, verre, étain et céruse .... $11^{gr},873$
Poids de la céruse .... $0^{gr},034$
Surface de la céruse .... $577^{mmq},85$
Poids des deux feuilles d'étain .... $0^{gr},157$
Épaisseur de chaque feuille d'étain .... $0^{mm},01$
Surface de contact de l'étain, contre le bloc .... $1007^{mmq},5$
» » à l'air .... $1007^{mmq},5$
Hauteur du verre .... $4^{mm},55$
Poids du verre .... $11^{gr},682$
Densité du verre 2,44

Résistance thermique 122,4
Coefficient de conductibilité 2,66

Première série.

Températures.	Nombre d'expériences.	Moyenne des temps.	Moyenne corrigée.	Différence
100°	12	95",3	95",3	0"
105	»	82,0	78,5	—3,5
110	»	69,3	67,5	—1,8

Températures.	Nombre d'expériences.	Moyenne des temps.	Moyenne corrigée.	Différence.
120°	12	51″,7	52″,1	+ 0″,4
130	»	43,0	42,6	+ 0,6
135	»	39,0	39,0	0
140	»	36,3	36,3	0
150	»	32,8	31,2	— 1,6
160	»	29,5	27,7	— 1,8

Deuxième série.

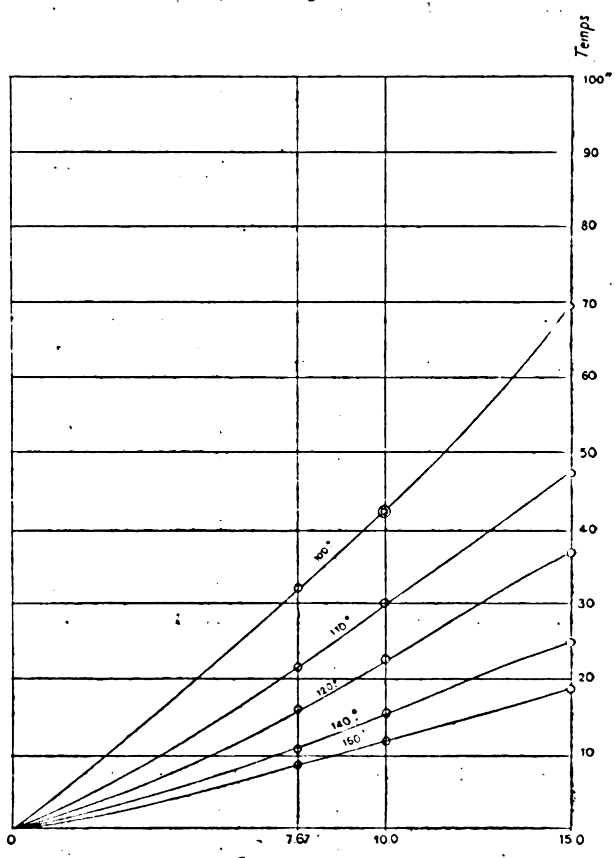
Températures.	Nombre d'expériences.	Moyenne des temps.	Moyenne corrigée.	Différences.
100°	16	48″,1	48″,1	0″
105	»	38,8	38,8	0
110	»	32,7	32,7	0
120	»	22,3	24,7	+ 2,4
130	»	19,0	19,8	+ 0,8
135	»	18,0	18,0	0
140	»	17,5	16,7	— 0,8
150	»	15,7	14,7	— 1,0
160	»	14,6	13,1	— 1,5

Troisième série.

Températures.	Nombre d'expériences.	Moyenne des temps.	Moyenne corrigée.	Différences.
100°	24	33″,1	33″,1	0″
105	»	26,5	26,0	— 0,5
110	»	23,5	21,7	— 1,8
120	»	15,0	15,9	+ 0,9
130	»	12,8	12,8	0
135	»	13,3	11,1	— 2,2
140	»	11,6	10,5	— 1,1
150	»	9,8	9,6	— 0,2
160	»	9,2	7,8	— 1,4

FER FORGÉ (*fig.* 5 et 6).

Fig. 5.

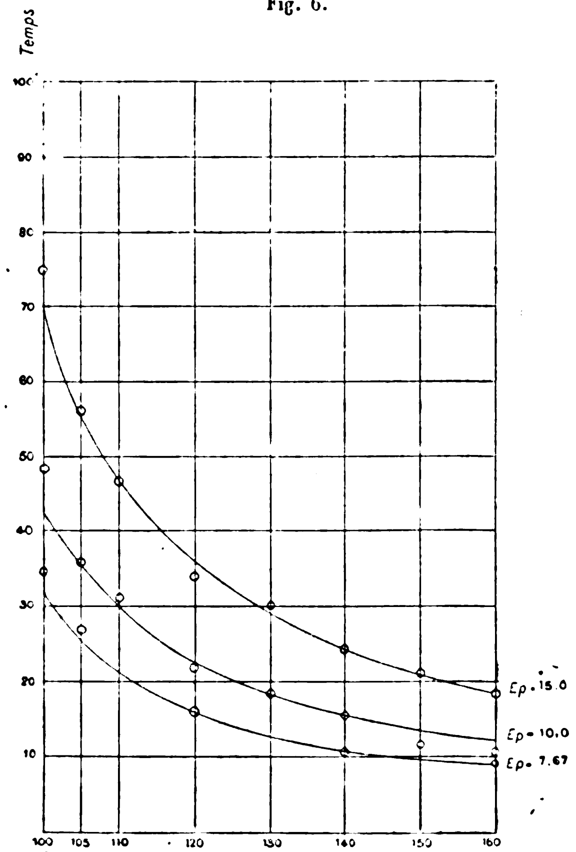


Première série d'expériences.

Poids total, fer, étain et céruse..............	99gr,903
Poids de la céruse.........................	0gr,147
Surface de la céruse......................	1752mmq
Poids des deux feuilles d'étain...............	0gr,130
Épaisseur de chaque feuille d'étain............	0mm,01

Surface de contact de l'étain contre le bloc.....		852mmq,6
»	» à l'air............	852mmq,6

Fig. 6.



Hauteur du fer...........................	15mm,0
Poids du fer.............................	99gr,626
Densité..................................	7,79

Deuxième série d'expériences.

Poids total, fer, étain et céruse...............	66gr,731
Poids de la céruse........................	0gr,098

Surface de la céruse	1168^{mmq}
Poids des deux feuilles d'étain	$0^{gr},130$
Épaisseur de chaque feuille d'étain	$0^{mm},01$
Surface de contact de l'étain contre le bloc	$852^{mmq},6$
» » à l'air	$852^{mmq},6$
Hauteur du fer	10^{mm}
Poids du fer	$66^{gr},503$
Densité	7,79

Troisième série d'expériences.

Poids total, fer, étain et céruse	$51^{gr},212$
Poids de la céruse	$0^{gr},076$
Surface de la céruse	$903^{mmq},52$
Poids des deux feuilles d'étain	$0^{gr},130$
Épaisseur de chaque feuille d'étain	$0^{mm},01$
Surface de contact de l'étain contre le bloc	$852^{mmq},6$
» » à l'air	$852^{mmq},6$
Hauteur du fer	$7^{mm},67$
Poids du fer	$51^{gr},006$
Densité	7,79
Résistance thermique	42,3
Coefficient de conductibilité	10,26

Première série.

Températures.	Nombre d'expériences.	Moyenne des temps.	Moyenne corrigée.	Différences.
100°	24	74″,9	69″,6	— 5″,3
105	»	56,2	56,2	0
110	»	46,8	41,8	— 5,0
120	16	34,0	36,2	+ 2,2
130	»	30,2	29,2	— 1,0
140	24	24,5	24,5	0
150	»	21,4	21,4	0
160	»	18,0	18,0	0

Deuxième série.

Températures.	Nombre d'expériences.	Moyenne des temps.	Moyenne corrigée.	Différences.
100°	32	48″,4	41″,9	— 6″,5
105	24	36,1	36,1	0
110	»	31,2	30,2	— 1,0
120	»	21,8	23,2	+ 1,4
130	»	18,2	18,7	+ 0,5
140	»	15,5	15,5	0
150	»	12,3	13,5	+ 1,2
160	»	10,6	11,9	+ 1,3

Troisième série.

Températures.	Nombre d'expériences.	Moyenne des temps.	Moyenne corrigée.	Différences.
100°	24	34″,7	31″,9	— 2″,8
105	»	26,8	25,5	— 1,3
110	»	21,2	21,2	0
120	»	16,0	16,0	0
130	»	»	»	»
140	»	10,4	10,4	0
150	»	»	»	»
160	»	8,6	8,6	0

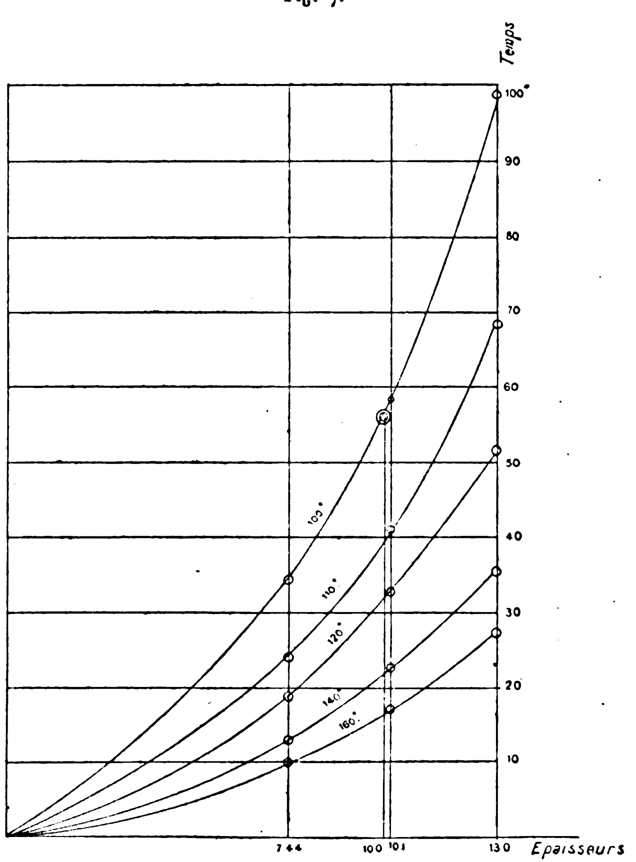
Anhydrite de Vizille (**Dauphiné**) (*fig.* 7 et 8).

Première série d'expériences.

Poids total, anhydrite, étain, céruse	$35^{gr},046$
Poids de la céruse	$0^{gr},132$
Surface de la céruse	1573^{mmq}
Poids des deux feuilles d'étain	$0^{gr},134$
Épaisseur de chaque feuille d'étain	$0^{mm},01$
Surface de contact de l'étain contre le bloc	$914^{mmq},5$
» » à l'air	$914^{mmq},5$

Hauteur de l'anhydrite	13^mm^,0
Poids de l'anhydrite	34^gr^,780
Densité	2,94

Fig. 7.

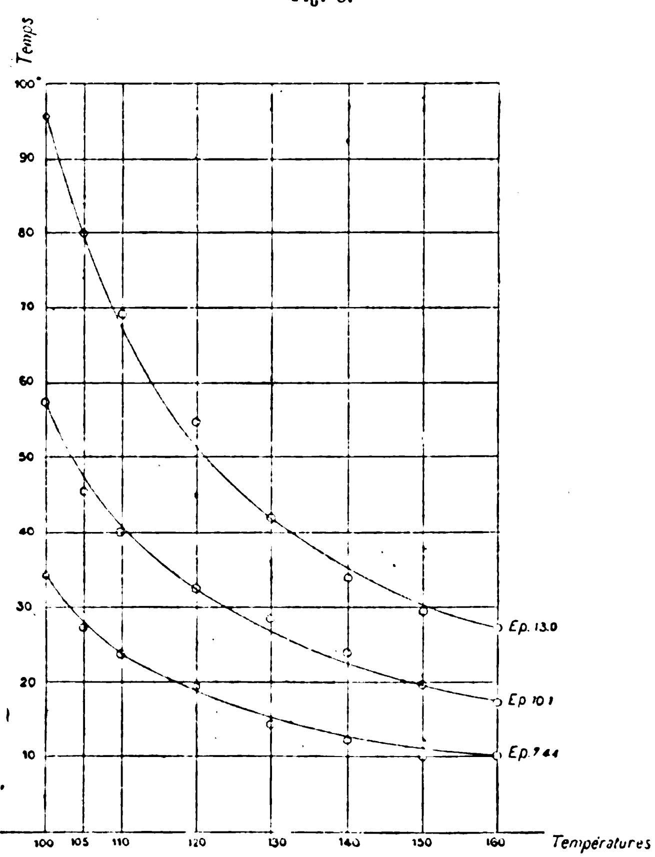


Deuxième série d'expériences.

Poids total, anhydrite, étain, céruse	26gr,679
Poids de la céruse	0gr,135
Surface de la céruse	1222mmq,1
Poids des deux feuilles d'étain	0gr,137

Épaisseur de chaque feuille .... $0^{mm},01$
Surface de contact de l'étain contre le bloc...... $914^{mmq},5$
» » à l'air .... $914^{mmq},5$

Fig. 8.



Hauteur de l'anhydrite .... $10^{mm},1$
Poids de l'anhydrite .... $26^{gr},407$
Densité 2,94

Troisième série d'expériences.

Poids total, anhydrite, étain, céruse..........	20^{gr},960
Poids de la céruse..........................	0^{gr}.097
Surface de la céruse........................	937^{mmq},75
Poids des deux feuilles d'étain...............	0^{gr},152
Épaisseur de chaque feuille.................	0^{mm},01
Surface de contact de l'étain contre le bloc.....	914^{mmq},5
» » à l'air...........	914^{mmq},5
Hauteur de l'anhydrite.....................	7^{mm},44
Poids de l'anhydrite.......................	20^{gr},711
Densité..................................	2.94
Résistance thermique......................	56,4
Coefficient de conductibilité................	4,56

Première série.

Températures.	Nombre d'expériences.	Moyenne des temps.	Moyenne corrigée.	Différences.
°		"	"	"
100	24	95,8	99,0	+ 3,2
105	20	79,9	79,9	0
110	24	69,4	68,5	— 0,9
120	»	54,8	51,5	— 3,3
130	»	42,0	42,0	0
140	16	34,0	35,5	+ 1,5
150	»	29,7	30,7	+ 1,0
160	24	27.2	27,2	0

Deuxième série.

Températures.	Nombre d'expériences.	Moyenne des temps.	Moyenne corrigée.	Différences.
°		"	"	"
100	24	57,2	57,2	0
105	16	45,7	47,9	+ 2,2
110	24	40,3	41,0	+ 0,7
120	»	32,9	32,6	— 0,3

Températures.	Nombre d'expériences.	Moyenne des temps.	Moyenne corrigée.	
130°	»	28″,5	26″,6	— 1″,9
140	»	24,0	22,7	— 1,3
150	»	19,7	19,5	— 0,2
160	»	17,2	17,2	0

Troisième série.

Températures.	Nombre d'expériences.	Moyenne des temps.	Moyenne corrigée.	Différences.
100°	32	34″,4	34″,4	0″
105	24	27,5	28,2	+ 0,7
110	»	23,8	24,3	+ 0,5
120	»	19,4	18,8	— 0,6
130	»	14,7	15,5	+ 0,8
140	»	12,2	13,0	+ 0,8
150	»	10,2	11,4	+ 1,2
160	16	10,0	10,0	0

La détermination des résistances thermiques ou des coefficients de conductibilité des principales roches fera l'objet d'un prochain Mémoire, mais dès à présent on peut constater la parfaite concordance des résultats de mes expériences avec ceux obtenus par M. Lagarde en se basant sur des considérations purement théoriques. Cette conformité montre le degré d'exactitude que comporte ma méthode, dont la nouveauté consiste dans la substitution de l'évaluation précise des temps à la détermination de températures.

SUR LA DIFFUSION D'UNE POUDRE IMPALPABLE DANS UN CORPS SOLIDE;

Par R. SYDNEY MARSDEN.

Dans une Note concernant « l'effet de la chaleur sur une poudre infusible, impalpable », publiée dans les *Proceedings of the royal Society of Edinburgh*, t. IX, p. 298, pour l'année 1876-77, le professeur Tait signale qu'une poudre de ce genre devient très mobile sous l'action de la chaleur, et se comporte, à maints égards, comme un liquide : on observe distinctement des courants de transports, et de petites parcelles de la poudre sont projetées hors de la surface, comme les petites gouttes d'eau qui jaillissent de la surface d'un verre d'eau de Seltz. Le professeur Tait pose la question suivante à cette occasion. Si l'on suppose que l'on ait deux poudres infusibles, impalpables, se diffuseraient-elles l'une dans l'autre, à la manière des gaz et des liquides? La question attend encore une réponse. Le professeur Tait et moi, nous avons fait, pendant quelque temps, des expériences sur ce sujet; mais les difficultés chimiques ou physiques à surmonter sont beaucoup plus grandes qu'il ne paraît à première vue, et pour le moment nous ne sommes pas à même de dire d'une façon précise si des poudres se diffusent ou ne se diffusent pas.

Mais on peut chercher la réponse ailleurs. J'ai eu l'occasion de maintenir en contact un certain nombre de creusets de porcelaine de Berlin et du carbone amorphe, en poudre impalpable, pendant dix à douze heures, à de très hautes températures. Bien que les creusets ne fussent pas fondus, et qu'ils eussent conservé leur forme, le carbone avait pénétré à des distances considérables dans leur

épaisseur, et quelques parcelles la traversaient de part en part. Ce n'était donc pas un cas de fusion ou de mélange mécanique.

En examinant au microscope une tranche du creuset, on peut voir distinctement les parcelles de carbone disséminées dans la pâte argileuse du creuset; ces parcelles sont plus nombreuses dans la couverte et dans les parties extérieures qui étaient les plus rapprochées du carbone. Nous avons aussi observé le long de la jointure de l'argile avec la couverte du creuset un certain nombre d'éclats provenant de la dévitrification de la couverte; nous en avons vu également un certain nombre de plus grande dimension, contenus dans le creuset. En examinant une coupe du creuset avant de nous en servir, nous n'y avions rien vu qui ressemblât à de petites parcelles noires disséminées dans son intérieur; ce qui démontre bien que le carbone observé dans l'épaisseur de la pièce chauffée y était parvenu par diffusion.

Or le carbone, que nous sachions, n'exerce pas d'action chimique sur la silice et l'alumine, et par conséquent il ne peut avoir été absorbé par le creuset en vertu d'une action chimique. C'est donc là un cas distinct de diffusion d'une poudre impalpable dans un corps solide. Ce cas particulier offre un avantage : le corps solide étant transparent, nous pouvons, en l'examinant au microscope, voir ce qui a réellement eu lieu.

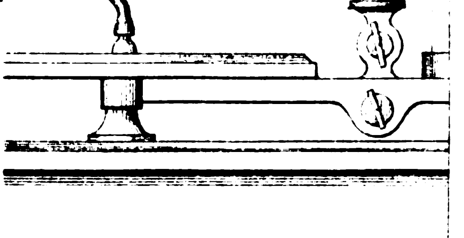
Il est évident que c'est ainsi que le fer en barre est converti en acier par le procédé de la cémentation. Le carbone à l'état de poudre impalpable se diffuse dans les barres de fer ramolli, et l'opération n'est complète qu'au bout de quelques jours. Voilà ce qui me paraît expliquer la question pendante de la transformation du fer en acier par le procédé de la cémentation, et rendre inutile la théorie de « l'occlusion des gaz ».

Pour m'assurer, d'une façon absolue, que du carbone

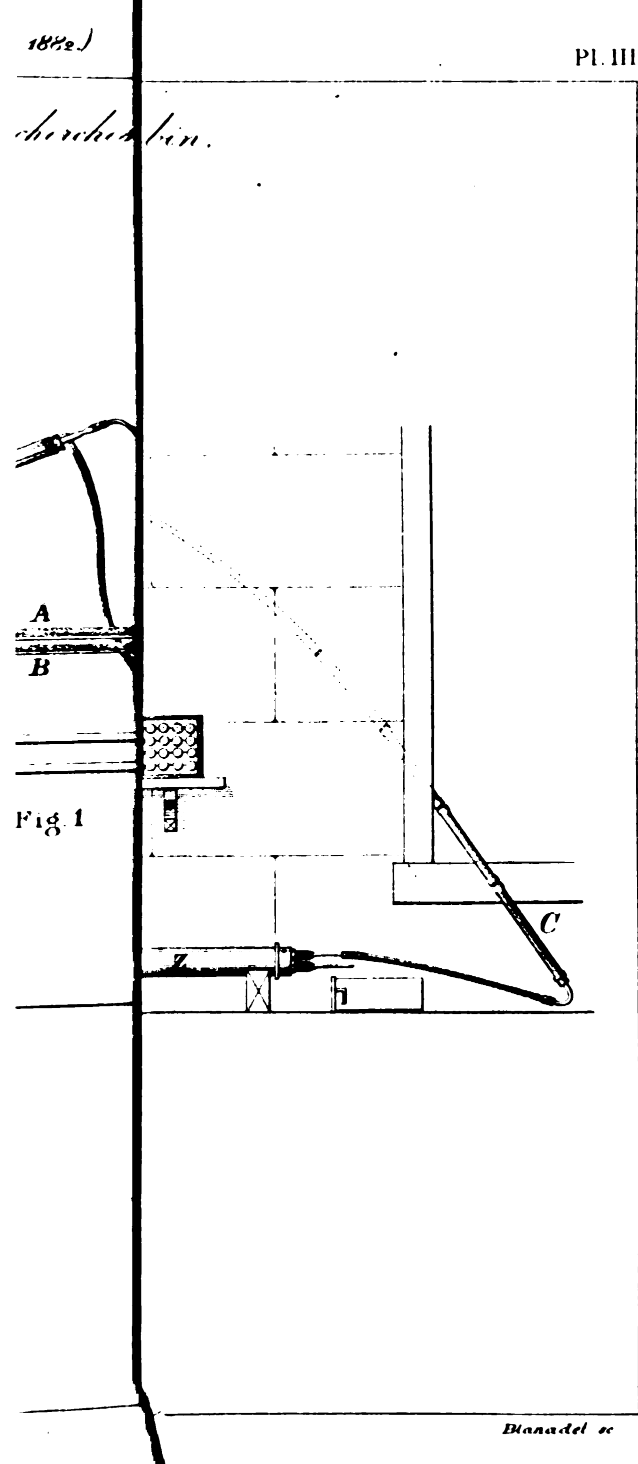
avait réellement pénétré dans le creuset, j'ai pris une partie du creuset, je l'ai pesée et je l'ai traitée par l'acide fluorhydrique pendant quelques jours. J'ai séparé ensuite par filtration le résidu insoluble; je l'ai traité successivement par l'acide chlorhydrique et le carbonate de soude; enfin, en diluant considérablement, j'ai obtenu le carbone en suspension dans l'eau; il était à un état de finesse extrême; j'ai décanté et filtré le liquide décanté; j'ai ainsi recueilli le carbone sur un filtre. Ce carbone, très divisé, n'était pas en assez grande quantité pour me permettre de le séparer du filtre et de le soumettre à un examen ultérieur; mais la poudre noire brunâtre qui restait après le traitement qui vient d'être décrit ne pouvait être que du carbone.

Un cas semblable de diffusion se produit en petit quand nous maintenons un couvercle de porcelaine froid au-dessus d'une flamme de Bunsen; on obtient alors, comme on le sait, un dépôt noir pénétrant l'émail de la porcelaine, sans que cet émail soit fondu. Ici le carbone à l'état impalpable se diffuse dans la porcelaine, mais avec l'aide des courants de transport des gaz de la lampe ([1]).

([1]) Des observations récentes ayant amené l'attention sur ce sujet, il a paru convenable de rappeler la Note de R. Sydney Marsden, qui remonte à 1879 et qui se trouve dans les *Proceedings of the royal Society of Edinburgh*. (*Note des Rédacteurs.*)



Blanadet sc.


...cherches bin.
A
B
Fig. 1
C
Z
h
Blanadet sc

THÉORIES DES ÉQUILIBRES CHIMIQUES;

PAR M. GEORGES LEMOINE.

1. Le but principal de ce Mémoire ([1]) est de faire ressortir les avantages que peut présenter l'application des procédés mathématiques pour l'interprétation des résultats numériques obtenus dans différentes branches de la Chimie. Les enseignements de l'expérience resteront toujours la base des progrès de notre science, mais dès aujourd'hui une direction utile peut être donnée à l'expérience elle-même par des idées théoriques qui permettent de prévoir *numériquement* des faits nouveaux.

Ces considérations s'appliquent principalement, soit en chimie minérale, soit en chimie organique, à l'étude des *réactions limitées* observées dans un grand nombre de phénomènes, parmi lesquels on peut citer : la formation et la décomposition des éthers; les phénomènes de dissociation; la transformation allotropique du phosphore, du cyanogène, de l'acide cyanique.

J'ai présenté, il y a quelques années, une théorie générale de la dissociation, en l'étendant à la transformation allotropique du phosphore (*Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, 23 octobre 1871; *Annales de Chimie et de Physique,* année 1872, t. XXVII, p. 289 à 371). On peut, en partant des mêmes principes, soumettre au calcul les autres phénomènes d'équilibre chimique.

[1]) Ce Mémoire fait partie d'un travail plus complet qui sera incessamment publié dans l'*Encyclopédie chimique,* dirigée par M. Fremy, et où sera exposée l'étude complète des phénomènes d'équilibre chimique, tant au point de vue expérimental qu'au point de vue théorique.

Depuis la publication de ce premier mémoire, les expériences se sont multipliées. La dissociation des systèmes homogènes, en particulier, pour lesquels les déterminations manquaient presque complètement en 1871, ont été l'objet de mesures précises et méthodiques auxquelles j'ai consacré moi-même plusieurs années de travail ([1]). Il devenait donc nécessaire de revoir et de compléter la théorie primitive en comparant les indications du calcul à celles de l'expérience.

Je chercherai dans l'étude actuelle à donner des exemples précis de ces applications, et à exposer en même temps les autres théories mathématiques formulées sur ces mêmes questions par différents savants étrangers.

Parmi toutes ces théories variées, les unes sont fondées sur l'étude de la vitesse des réactions; les autres, sur la théorie mécanique de la chaleur. De là, deux parties distinctes dans ce travail.

PREMIÈRE PARTIE.

ÉTUDE DES ÉQUILIBRES CHIMIQUES D'APRÈS LA VITESSE DES RÉACTIONS.

2. La Mécanique nous apprend qu'un changement quelconque produit dans un système de points matériels n'est jamais instantané : on ne peut communiquer à un corps une vitesse finie que dans un temps fini. Ces principes

---

([1]) *Dissolutions de bicarbonate de chaux :* M. Schloesing, *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, 24 juin et 8 juillet 1872. — *Acide iodhydrique :* M. G. Lemoine, *Association française pour l'avancement des Sciences*, 26 août 1874; *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, 29 mars 1875, 2 juillet 1877, 16 juillet 1877; *Annales de Chimie et de Physique*, année 1877, t. XII. — *Combinaison d'oxyde de méthyle et d'acide chlorhydrique :* M. Friedel, *Bulletin de la Société chimique*, année 1875, 1er semestre, p. 386 et 529; 2e semestre, p. 160 et 241.

sont applicables aux phénomènes d'ordre chimique. Aucune réaction n'est donc à proprement parler instantanée : si brusque qu'elle puisse paraître, elle a exigé un certain temps pour s'accomplir.

En étudiant les questions relatives à la vitesse des réactions, nous examinerons successivement :

1° Les décompositions non limitées;

2° Les combinaisons non limitées;

3° Les réactions simples [1] limitées : phénomènes de dissociation et transformations allotropiques;

4° Les équilibres, tels que les phénomènes d'éthérification, produits entre deux réactions chimiques opposées.

CHAPITRE PREMIER.

DÉCOMPOSITIONS NON LIMITÉES.

3. Considérons un corps se décomposant par l'effet d'une cause qui *agit simultanément sur toute la masse*. On peut se représenter dans ce sens du peroxyde de manganèse placé dans un espace à température fixe et dégageant son oxygène; alors, en effet, c'est la quantité de chaleur mise en circulation par la source de chaleur et absorbée par la substance qui est la cause unique de la réaction.

Chaque particule se transforme en quelque sorte pour son compte, indépendamment de ce qui se passe autour d'elle, puisque la réaction inverse ne peut à aucun degré avoir lieu. On doit donc admettre que *la quantité totale décomposée pendant chaque unité de temps est proportionnelle au poids de substance employée*.

Si donc on appelle P la quantité primitivement intro-

---

[1] J'appelle *réaction simple* celle qui s'exerce entre deux éléments A et B sans qu'un troisième élément C intervienne. C'est à l'examen de ces phénomènes que je m'étais borné dans l'étude théorique présentée en 1871 et 1872.

duite, Y la quantité décomposée au bout du temps t, et A une constante fonction de la température, on aura

$$\frac{dY}{dt} = A(P - Y).$$

Le coefficient A, ou, en d'autres termes, la vitesse de décomposition, croît très rapidement avec la température.

La loi qui vient d'être énoncée a été établie par M. Berthelot (*Annales de Chimie et de Physique*, octobre 1869, p. 147). Elle s'applique principalement à la décomposition par la chaleur de corps endothermiques. Elle peut être étendue aux décompositions exothermiques lorsque la température du système peut être maintenue constante (M. Berthelot, *Essai de Mécanique chimique*, t. II, p. 63).

CHAPITRE II.

COMBINAISONS NON LIMITÉES.

4. Considérons un corps qui, mis en présence d'un autre, se combine directement à lui d'une manière plus ou moins rapide, mais sans que la réaction inverse ait lieu.

La vitesse de la réaction dépend évidemment à la fois des quantités des deux substances qui se trouvent en présence, aptes à se combiner. En général, toutes choses étant égales d'ailleurs, si l'on fait réagir une même quantité d'une substance sur 1, 2, 3, ... 10 équivalents d'une autre, la combinaison se fera beaucoup plus vite lorsque cette dernière sera en grand excès.

On doit donc admettre que, *lorsque deux corps se combinent, la quantité de composé formé dans l'unité de temps par une quantité donnée du premier corps est, toutes choses étant égales d'ailleurs, une fonction de la masse qui se trouve en état de réagir sur lui à l'instant considéré*. Souvent on peut même admettre, comme première approximation, qu'il y a simple proportionnalité.

En appliquant ce principe, on doit pour chaque cas particulier bien préciser quelle est la masse du second corps *en état de réagir* sur le premier, ou, pour employer l'expression employée par quelques savants étrangers, quelle est la *masse active* du second corps. Dès lors, il faut examiner séparément : 1° les systèmes homogènes où le corps composé et les produits de sa décomposition sont tous liquides ou tous gazeux; 2° les systèmes non homogènes où cette similitude d'état physique n'est pas réalisée.

§ I. — Combinaison illimitée dans un système non homogène.

5. Rappelons en quelques mots, en vue de ce qui va suivre, la théorie que nous avons donnée en 1872 pour déterminer la vitesse de semblables réactions (*Annales de Chimie et de Physique*, année 1872, t. XXVII, p. 295).

1° Pour préciser, considérons un métal en présence d'une dissolution acide, ou mieux en présence d'une dissolution de chlore ou de brome (ce qui éviterait un dégagement de gaz). Les réactions chimiques ne s'exercent qu'à de très petites distances : une particule donnée de métal ne pourra donc agir que sur la portion de liquide qui se trouvera dans son rayon d'activité chimique. La quantité de métal attaqué dans une minute par chaque centimètre carré de la surface libre dépend dès lors uniquement du degré d'acidité de la dissolution, c'est-à-dire du poids π d'acide réel contenu dans l'unité de volume : elle est une certaine fonction $f(\pi)$ de π; dans certains cas, et à titre de première approximation, elle pourra être regardée comme proportionnelle à π. Pour la surface libre tout entière S que présente le métal, la quantité dY dissoute dans le temps dt sera donc

$$\frac{dY}{dt} = BSf(\pi).$$

Dans cette formule, B est une constante qui dépend de la température et des autres circonstances où se produit le phénomène. La surface S et le poids π de liquide actif contenu dans l'unité de volume varient en général avec les progrès de la réaction; on a donc une équation différentielle que l'on pourra chercher à intégrer.

2° S'il s'agissait d'un solide mis en présence d'une vapeur ou d'un gaz, π représenterait non plus un degré de dilution, mais une tension.

On peut citer à l'appui de ces considérations théoriques les expériences faites par M. Boguski sur les quantités de marbre dissoutes par les acides chlorhydrique, bromhydrique et azotique plus ou moins étendus (*Bulletin de la Société chimique de Berlin*, 24 novembre 1876 et 29 janvier 1877). Dans les limites des observations, la fonction $f(\pi)$ de la formule précédente se réduit à une simple relation de proportionnalité, et l'on a ainsi

$$\frac{dY}{dt} = B'S\pi.$$

§ II. — Combinaison illimitée dans un système homogène.

Dans un système homogène, les deux corps actifs peuvent avoir leurs molécules plus ou moins rapprochées suivant la pression à laquelle les gaz sont soumis ou suivant le degré de concentration des liquides réagissants qui seraient disséminés dans un dissolvant inerte. Pour fixer les idées, nous supposerons qu'il s'agisse de systèmes gazeux.

6. *Théorie générale.* — Dans tout ce qui suit, nous considérons le système de corps seulement sous l'unité de volume. Il est évident, en effet, qu'ici tout dépend du rapprochement ou de l'éloignement des molécules : or, si p est le poids d'un gaz contenu dans un volume de 1^{lit}, la

distance des molécules entre elles est proportionnelle à $\sqrt[3]{p}$.

Soient N et N' le nombre de molécules de chaque gaz contenus dans un espace clos de 1^{lit}, porté tout entier à une même température qui est maintenue constante : ces corps peuvent être ou non en proportions atomiques La quantité de combinaison produite dans un temps donné dépendra d'abord de la pression des deux gaz, c'est-à-dire du rapprochement de leurs molécules, et ensuite de l'excès de l'un des gaz par rapport à l'autre. Si l'on considère un nombre donné d'atomes du premier gaz ayant, par exemple, un poids de 1^{mgr}, la portion de ce poids entrant en combinaison dans un temps donné sera d'autant plus grande qu'il trouvera autour de lui, à sa disposition, dans son rayon d'activité chimique, un plus grand nombre d'atomes du second gaz : la portion du premier gaz passée à l'état de combinaison est donc proportionnelle à une certaine fonction $\varphi(N')$ de la densité du second gaz, ou, ce qui revient au même, du nombre d'atomes contenu dans 1^{lit}. Réciproquement, si l'on considère un même nombre d'atomes du second gaz, il en entrera en combinaison dans un temps donné une portion d'autant plus grande qu'ils trouveront à leur disposition dans leur rayon d'activité chimique un plus grand nombre d'atomes du premier gaz : la portion du second gaz passée à l'état de combinaison est donc proportionnelle à une certaine fonction $f(N)$ de la densité du premier gaz, ou, ce qui revient au même, du poids contenu dans 1^{lit}. Il résulte de là que le poids dy de combinaison formée dans le temps dt peut s'exprimer par la formule

$$\frac{dy}{dt} = bf(N)\varphi(N');$$

b est une constante, fonction de la température; N et N' diminuent continuellement de grandeur à mesure que la

réaction s'effectue. On peut d'ailleurs, au moyen des équivalents, passer des nombres N et N′ de molécules aux poids absolus.

La connaissance des fonctions f et φ supposerait la Chimie moléculaire plus avancée qu'elle n'est aujourd'hui ; c'est à l'expérience plutôt qu'à la théorie qu'il appartient de les déterminer. Remarquons, toutefois, dès maintenant, que ces fonctions dépendent du rayon d'activité chimique des molécules : nous verrons même que, si ce rayon d'activité est beaucoup plus petit que l'intervalle moléculaire, la fonction peut être différente de ce qu'elle devient lorsqu'à de fortes pressions le rayon d'activité est comparable à l'intervalle moléculaire ou même plus grand.

En fait, le calcul peut souvent être simplifié.

1° D'abord, lorsqu'il s'agit de gaz qui se combinent à volumes égaux, on peut admettre (sauf vérification) que les fonctions f et φ sont identiques, c'est-à-dire qu'il y a symétrie entre les effets produits par l'excès soit de l'un des corps, soit de l'autre,

$$\frac{dy}{dt} = bf(N)f(N').$$

2° S'il s'agit de gaz ne se combinant pas à volumes égaux, la même symétrie n'existe plus ; on doit alors garder deux fonctions différentes. Mais on peut, même dans ce cas, au moyen de considérations très plausibles, introduire une nouvelle simplification. Supposons, par exemple, que les deux gaz se combinent à raison de 1^{vol} du premier pour 2^{vol} du second, ce qui a lieu pour l'acide carbonique et l'ammoniaque. Admettons que dans cette réaction il se forme d'abord une première combinaison éphémère et instable renfermant 1^{vol} seulement du second gaz : dans le temps dt la quantité ainsi combinée provisoirement est, d'après les formules précédentes, proportionnelle à $bf(N)f(N')$. Appliquons maintenant le même raisonnement à l'union

de cette combinaison transitoire avec un nouveau volume du second corps, ce qui donnera la combinaison définitive : la quantité formée dans le temps dt pourra être considérée comme proportionnelle, d'un côté à $f(N')$, de l'autre à $f[bf(N)f(N')]$. On aura donc

$$\frac{dy}{dt} = b'f(N')f[bf(N)f(N')].$$

3° Si l'on suppose que la fonction f se réduise à une simple relation de proportionnalité, on aura, pour le cas de deux gaz se combinant à volumes égaux,

$$\frac{dy}{dt} = b\,NN'.$$

Cette formule simple suffit, comme nous le verrons, pour toute une partie des études relatives à la dissociation. C'est elle que j'avais adoptée en proposant pour la première fois cette théorie (*Annales de Chimie et de Physique*, année 1872, t. XXVII, p, 294, 295, 298-308).

Lorsque les gaz se combinent à raison de 1^{vol} du premier pour 2^{vol} du second, la même simplification donne

$$\frac{dy}{dt} = b\,NN'^2.$$

4° Mais, le plus souvent, il faut prendre une formule plus compliquée pour représenter tout l'ensemble du phénomène. Nous choisirons comme assez commode pour les calculs une fonction exponentielle [1] en posant

$$f(N) = N^\beta.$$

(1) Cette forme exponentielle est justifiée par les expériences de MM. Gladstone et Tribe sur le déplacement des métaux les uns par les autres dans des dissolutions salines de concentration variable (*Bulletin de la Société chimique*, année 1871, t. XVI, p. 217). Elle l'est également par les expériences de M. Schlœsing sur le bicarbonate de chaux (*Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, 8 juillet 1872 : voir plus bas, n° 13.)

Alors, dans le cas d'une combinaison de deux gaz à volumes égaux, la formule devient

$$\frac{dy}{dt} = b N^{\beta} N'^{\beta},$$

et, dans le cas d'une combinaison de 1^{vol} avec 2^{vol},

$$\frac{dy}{dt} = b N^{\beta} N'^{2\beta}.$$

β est alors une constante qu'il faut déterminer et qui varie suivant les corps.

Dans cette formule, les nombres de molécules libres N et N' se modifient à chaque instant par le fait même de la réaction, ce qui donne une équation différentielle que l'on peut chercher à intégrer. Soient N_0 et N'_0 les nombres de molécules libres à l'origine du temps; soit y le nombre de molécules du composé formé au temps t; s'il s'agit d'une combinaison formée avec des volumes égaux, on aura

$$\frac{dy}{dt} = b(N_0 - y)^{\beta}(N'_0 - y)^{\beta}.$$

7. *Théorie fondée sur la probabilité de rencontre des molécules, lorsque la pression est suffisamment faible.* — La même question peut être traitée d'une manière plus précise en déterminant la probabilité de rencontre des atomes gazeux qui tendent à se combiner, mais à la condition de se borner au cas où ces atomes sont suffisamment éloignés les uns des autres. Je fonderai ce calcul sur les bases adoptées par M. Clausius pour évaluer les longueurs moyennes des chemins qui sont parcourus par les molécules des corps gazeux (1). M. Joulin a fait le premier une application de cette méthode à une question d'ordre

(1) M. Clausius, *Annales de Poggendorff*, t. CV, octobre 1858, et *Théorie mécanique de la chaleur*, traduction française de Folie, t. II, p. 217 à 234.

chimique ([1]); je suivrai exactement la même marche.

Soient A et A′ deux gaz qui tendent à se combiner, N et N′ le nombre de molécules libres de ces deux gaz contenues à un moment donné dans l'unité de volume; soient λ et λ' les distances moyennes des deux genres de molécules, c'est-à-dire le côté des cubes aux sommets desquels on peut les supposer réparties; on a

$$(1) \qquad N\lambda^3 = N'\lambda'^3 = 1.$$

Nous supposerons avec M. Clausius que les molécules des deux gaz se meuvent en ligne droite avec des vitesses respectivement égales à v et v'. Chaque molécule de A exerce son action chimique sur les molécules de A′ seulement lorsque leur distance est moindre qu'un certain rayon d'activité ρ, qui dans le cas actuel est par hypothèse beaucoup plus petit que λ, ce qu'on peut toujours réaliser en prenant une pression suffisamment faible.

M. Clausius a montré que l'on peut considérer les molécules du premier gaz A comme en repos, à condition de supposer les molécules de A′ animées d'une vitesse $u = v + \frac{1}{3}\frac{v'^2}{v}$ si l'on a $v' < v$, et $u = v' + \frac{1}{3}\frac{v^2}{v'}$ si l'on a $v' > v$ (Clausius, *Théorie mécanique de la chaleur*, traduction française de Folie, t. II, p. 227, en note). Il a calculé la probabilité ([2]) pour qu'une molécule A′ pénètre dans la

([1]) M. Joulin, *Annales de Chimie et de Physique*, 4e série, année 1870, t. XXX, p. 284.

([2]) Voici comment M. Clausius calcule cette probabilité (*Théorie mécanique de la chaleur*, traduite par Folie, p. 227 et 228):

Considérons dans une couche très mince d'épaisseur S une partie correspondante à l'unité de surface des plans parallèles qui limitent cette couche; le volume de cette partie de couche sera aussi représenté par S. Si l'on désigne par N le nombre des molécules contenues dans l'unité de volume, il y aura NS molécules dans cette partie de la couche. Imaginons que les centres de gravité de ces molécules soient transportés dans le plan parallèle; les grands cercles de leurs sphères

sphère d'activité des molécules A en traversant l'espace compris entre deux plans parallèles écartés d'une distance très petite S. Dans ce parcours S, cette probabilité est $\frac{\pi\rho^2}{\lambda^3}$ S.

Ceci posé, cherchons à évaluer les quantités des deux gaz qui se combinent pendant le temps dt. Si nous considérons une seule molécule de A', elle parcourt alors l'espace $u\,dt$; la probabilité pour qu'elle pénètre pendant ce trajet dans la sphère d'action des molécules A est, d'après ce qu'on vient de voir, $\frac{\pi\rho^2}{\lambda^3}u\,dt$. Parmi les N' molécules de A', le nombre de celles qui se combineront est donc

$$N'\frac{\pi\rho^2}{\lambda^3}u\,dt,$$

ou, d'après (1),

$$NN'\pi\rho^2 u\,dt.$$

On peut donc écrire, pour le nombre $-dN = -dN'$ des molécules combinées dans le temps dt, l'expression

$$-dN = -dN' = NN'\pi\rho^2 u\,dt.$$

Soit dy le nombre de molécules du composé formé dans le temps dt pour l'unité de volume; comme $dy = -dN - dN'$,

---

d'action y occuperont la surface représentée par le produit $\pi\rho^2.NS$. Comme $N\lambda^3 = 1$, cette expression équivaut à $\frac{\pi\rho^2}{\lambda^3}$ S.

Le rapport des surfaces du plan occupées par les cercles et des surfaces restées libres donnera le rapport probable des rencontres et des passages libres de la molécule A' pour des épreuves répétées un grand nombre de fois.

On voit que ce raisonnement suppose que les grands cercles suivant lesquels les sphères d'action coupent le plan considéré ne se recouvrent pas les uns les autres et sont même assez éloignés entre eux. Il faut donc qu'on ait λ plus petit que 2ρ.

Pour $\frac{\lambda}{2\rho} = 1$, les cercles se touchent. Pour $\frac{\lambda}{2\rho} = \frac{1}{2}$, c'est-à-dire pour $\lambda = \rho$, ils se recouvrent complètement.



on voit que l'équation peut s'écrire

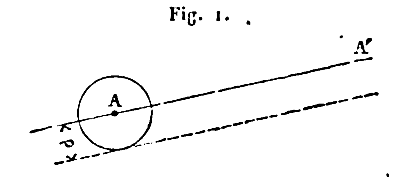
$$(2) \qquad \frac{dy}{dt} = k\mathrm{NN}',$$

en appelant k la quantité constante $\pi\rho^2 u$.

Il est curieux qu'on retrouve ainsi la relation obtenue plus haut par des considérations différentes (n° 6), mais elle ne s'applique, comme on le voit, que dans le cas de pressions assez faibles pour que l'intervalle moléculaire soit plus grand que le rayon d'activité chimique.

On conçoit aisément que le calcul qui vient d'être développé n'est qu'approximatif, même dans le cas des pressions très faibles. Sans entrer dans le détail de toutes les circonstances perturbatrices, remarquons seulement que

Fig. 1.



nous avons admis que les molécules A et A′ se combinent nécessairement, lorsque leurs centres de gravité s'approchent à une distance plus petite qu'une certaine longueur ρ; or, en réalité, A′ peut échapper à la combinaison avec A lorsque sa trajectoire passe trop loin du centre de gravité de A, et que A, par suite du mouvement oscillatoire dû à la chaleur, se trouve momentanément trop éloigné de sa position d'équilibre. D'après cela, les écarts de notre formule doivent varier avec la température; quand elle augmente, la vitesse des atomes augmente; il faut alors une force plus grande pour les retenir quand ils passent à une même distance de l'atome d'une autre nature qui les attire. On voit donc que si

nous corrigeons en quelque sorte la formule obtenue, en la mettant sous la forme $\frac{dy}{dt} = KN^{\beta}N'^{\beta}$, l'exposant β devra diminuer quand la température augmentera.

Ce mode de calcul peut permettre de prendre une idée des variations de la vitesse de combinaison, lorsqu'on change, soit la température, soit la pression, mais pour abréger nous négligerons ici cette étude de détail.

8. *Conclusion : deux cas à distinguer pour la vitesse de combinaison suivant la pression.* — La discussion que nous venons de faire montre que, suivant la grandeur de la pression, la vitesse de combinaison des corps gazeux peut être soumise à deux lois distinctes qui régissent le phénomène, l'une au-dessus, l'autre au-dessous d'une certaine limite. Cette limite dépend de la distance à laquelle s'exerce l'action chimique : elle est précisée par le rapport entre l'intervalle λ des molécules des gaz et le rayon ρ d'activité chimique.

I. A de faibles pressions, les molécules hétérogènes sont tellement écartées les unes des autres, que les deux qui sont les plus voisines n'exercent plus directement d'action chimique l'une sur l'autre. Il faut que, par la diffusion, par le mouvement propre aux gaz, la distribution moyenne du système se trouve changée, et que certaines molécules soient amenées assez près les unes des autres pour pouvoir se combiner. On peut alors préciser, comme première approximation, la loi mathématique du phénomène (n° 7).

II. A de fortes pressions, les molécules sont assez rapprochées pour que celles qui sont les plus voisines agissent directement l'une sur l'autre; la combinaison se fait alors avec une extrême rapidité, plus ou moins grande encore suivant la pression. Mais on ne voit pas comment on peut, sans le secours de l'expérience, préciser la loi du

phénomène ([1]). Du reste, dans ce cas, la chaleur dégagée par la réaction dans un temps donné doit être très grande, et alors il doit être difficile que la température puisse être maintenue constante, ainsi que le suppose notre théorie.

Comme on ne connaît pas la distance à laquelle s'exerce l'action chimique, il est évidemment impossible de déterminer *a priori* la pression qui fait le partage entre les deux phases du phénomène. On devine seulement que, lorsqu'il s'agira d'affinités très énergiques, c'est-à-dire de combinaisons réalisées avec un très grand dégagement de chaleur, il faudra descendre à de très faibles pressions pour retrouver la loi fondée simplement sur la probabilité de rencontre des molécules gazeuses. Cette loi pourra, au contraire, s'observer dès les pressions ordinaires lorsqu'il s'agira d'affinités peu énergiques.

Il résulte également de cette discussion que nous n'avons pas le droit de réunir en une seule formule l'ensemble des phénomènes que l'on observerait pour des pressions indéfiniment croissantes à partir de zéro : nous essaierons

---

([1]) Dans ce cas, l'exposant β de nos formules générales du n° 6, au lieu de se réduire à 1 comme pour les faibles pressions, est le plus souvent différent de 1. D'après M. Moutier, il serait égal à $\frac{1}{2}$ (n° 23, II et n°s 41, 32). C'est bien probablement à cette phase du phénomène qu'appartient la réaction du chlore sur l'hydrogène sous l'influence de la lumière, pour laquelle MM. Bunsen et Roscoë ont déterminé l'*induction photochimique*, c'est-à-dire la quantité de combinaison formée dans l'unité de temps (*Annales de Chimie et de Physique*, 2e série, t. LV; *Annales de Poggendorff*, année 1857). On opérait à la pression ordinaire; l'action du chlore sur l'hydrogène, étant très énergique, doit alors se faire sentir à des distances comparables à l'intervalle moléculaire.

C'est peut-être aussi à cette circonstance que sont dues les lois de discontinuité observées dans certaines réactions opérées sous l'influence de l'étincelle électrique (Expériences de M. Bunsen sur les gaz combustibles, *Annales de Chimie et de Physique*, année 1868, t. XIV; Expériences de M. Berthelot relatives à la décomposition de l'acétylène par l'étincelle électrique, *Annales de Chimie et de Physique*, année 1869, t. XVIII, p. 200). Il est à remarquer que les lois de discontinuité formulées par M. Bunsen sont contredites par les expériences récentes de M. Horstmann (*Annalen der Chemie*, année 1877, t. CXC, p. 228).

cependant de le faire, mais surtout afin de reconnaître, par la comparaison avec l'expérience, quelle est la situation du système par rapport à la limite qui sépare les deux phases distinctes du phénomène.

CHAPITRE III.

DISSOCIATION.

9. Les expériences de dissociation supposent toutes que le corps composé et les produits de décomposition soient *maintenus en présence les uns des autres*. Dès lors, la limite qui s'établit résulte simplement de l'antagonisme de deux actions inverses simultanées qui se limitent l'une l'autre, parce que l'une tend à décomposer et l'autre à reformer la combinaison. Ces deux causes antagonistes sont, d'un côté la chaleur, de l'autre l'affinité chimique.

Nous venons d'établir les formules qui expriment la vitesse, soit des décompositions, soit des combinaisons. Il suffit de les réunir ensemble pour exprimer la vitesse d'une réaction limitée par l'action inverse. On arrive ainsi à une véritable théorie de la dissociation : cette idée, que j'ai émise dès 1871 ([1]), est la base de tous les développements qui vont suivre.

§ I. — Dissociation des systèmes homogènes.

10. *Théorie générale de la dissociation des systèmes homogènes.* — Examinons un système homogène formé de

---

([1]) M. Pfaundler avait émis des idées générales du même genre dès 1867, à propos des premières expériences relatives à la dissociation, mais sans les préciser par le calcul (*Annales de Poggendorff*, année 1867, t. CXXXI, p. 53). Déjà M. Williamson, dans sa théorie de l'éthérification, avait appelé l'attention sur l'*équilibre mobile* qui peut se produire dans certaines réactions entre les éléments qui se trouvent en présence.

Voir encore à ce sujet les considérations présentées par M. Berthelot dans son *Essai de Mécanique chimique*, t. II, p. 37-38.

deux gaz A et A′ et du produit gazeux de leur combinaison, que nous supposerons d'abord formée à volumes égaux et sans condensation. Nous admettons que toute la masse est maintenue à une température constante, qui corresponde à la période de dissociation. Nous supposons, en outre, que la combinaison de deux gaz simples se fasse progressivement, sans produire de variation de température notable.

Soit dans l'unité de volume p le nombre de molécules du composé, qui existeraient si la combinaison était complète; c'est ce qu'on peut appeler le composé AA′ *possible*. Pour prendre le cas le plus général, nous supposerons qu'il y ait en tout $(\mu+1)$ équivalents de A′ pour 1^{éq} de A, tant à l'état libre qu'à l'état combiné.

Au temps t, soit y le nombre de molécules du composé AA′ possible qui se trouve à l'état de liberté, et par conséquent $(p-y)$ le nombre des molécules qui se trouvent à l'état de combinaison. On aura :

Nombre de molécules libres du corps A....	y
» » du corps A′...	$y+\mu p$.

Examinons séparément pour le temps dt les deux effets inverses de la combinaison et de la décomposition.

1° Les molécules du composé qui sont actuellement à l'état de combinaison $(p-y)$ tendent à se décomposer sous l'influence de la chaleur qu'elles absorbent; la quantité décomposée $(dy)_1$ est proportionnelle à la masse actuelle du composé existant et l'on a

$$(dy)_1 = a(p-y)\,dt.$$

2° Mais, en même temps, les molécules libres de A et de A′ tendent à se combiner, et il se produit une quantité du composé plus ou moins grande suivant les masses actives des deux éléments, qui sont en présence à l'état de liberté. Ces masses sont ici y et $(y+\mu p)$. D'après ce que

nous avons vu sur les vitesses des combinaisons (n° 6), le poids $(dy)_2$ de combinaison formée a pour expression

$$(dy)_2 = b' f(y)\,\varphi(y + \mu p)\,dt.$$

Ces deux effets inverses de la décomposition et de la combinaison se produisent en réalité simultanément; on aura donc, en les réunissant,

$$\frac{dy}{dt} = \frac{(dy)_1 - (dy)_2}{dt} = a(p - y) - b' f(y)\,\varphi(y + \mu p).$$

Cette équation se simplifie si l'on admet que les fonctions f et φ sont les mêmes pour les deux corps, et qu'il y a symétrie entre les effets produits par l'excès de l'un ou de l'autre, ce qui parait être vrai lorsque les deux gaz se combinent à volumes égaux. Nous admettrons, de plus, que ces fonctions affectent la forme exponentielle : nous aurons donc, en introduisant une nouvelle constante β,

$$\frac{dy}{dt} = a(p - y) - b y^{\beta}(y + \mu p)^{\beta}.$$

Introduisons ce qu'on peut appeler la *fraction de dissociation*, c'est-à-dire le rapport $\frac{y}{p}$ de la quantité du composé dissocié à la quantité du composé possible,

$$\frac{d\left(\frac{y}{p}\right)}{dt} = a\left(1 - \frac{y}{p}\right) - b\left(\frac{y}{p}\right)^{2\beta} p^{2\beta-1}\left[1 + \frac{\mu}{\left(\frac{y}{p}\right)}\right]^{\beta}.$$

La limite est caractérisée par $\frac{d\frac{y}{p}}{dt} = 0$. Dans le cas particulier de $\beta = 0,5$, elle serait indépendante de la pression.

On peut, au moyen de cette équation, étudier : 1° la marche progressive de la réaction; 2° l'influence de la pression sur la limite; 3° l'influence de l'excès de l'un des éléments sur la limite (action de masse).

11. *Dissociation de l'acide iodhydrique.* — L'étude de l'acide iodhydrique présente plusieurs avantages théoriques. La décomposition commence à des températures de 250° à 440°, déjà assez élevées pour que la loi de Mariotte puisse être considérée comme applicable aux trois gaz en présence. Les deux corps simples, pris à l'état gazeux, se combinent sans condensation. Enfin leur union ne produit qu'un phénomène thermique très peu marqué.

C'est pour ces raisons que j'ai entrepris sur la dissociation de l'acide iodhydrique des expériences méthodiques multipliées qui ont été décrites dans ce recueil (¹). Les séries les plus comparables à la théorie sont les suivantes :

1° Expériences à 440°, en proportions atomiques, pour l'étude de la grandeur de la limite ;

2° Expériences à 350°, en proportions atomiques, pour l'étude de la vitesse de la réaction ;

3° Expériences à 440°, l'un des corps étant en excès.

Pour appliquer la théorie précédente, reprenons l'équation générale (n° 10)

$$(1)\qquad \frac{d\frac{y}{p}}{dt} = a\left(1-\frac{y}{p}\right) - b\left(\frac{y}{p}\right)^{2\beta} p^{2\beta-1}\left[1+\frac{\mu}{\left(\frac{y}{p}\right)}\right]^{\beta}.$$

La limite de la réaction sera donnée par $\frac{d\frac{y}{p}}{dt} = 0$, c'est-à-dire par l'équation

$$(2)\qquad 1-\frac{y}{p} = \frac{b}{a}\left(\frac{y}{p}\right)^{2\beta} p^{2\beta-1}\left[1+\frac{\mu}{\left(\frac{y}{p}\right)}\right]^{\beta}.$$

(¹) *Annales de Chimie et de Physique*, année 1877, t. XII, p. 145; notes préliminaires à l'*Association française pour l'avancement des Sciences*, 26 août 1874, et *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, 29 mars 1875, 2 juillet 1877, 16 juillet 1877.

Nous pouvons, dans ces équations, regarder p et y comme représentant les poids absolus, au lieu des nombres de molécules qui leur sont proportionnels.

I. Considérons d'abord le cas des proportions atomiques où $\mu = 0$: l'équation de la limite se réduit à

$$(3) \qquad 1 - \frac{y}{p} = \frac{b}{a}\left(\frac{y}{p}\right)^{2\beta} p^{2\beta-1}.$$

On peut déterminer la constante β en appliquant cette formule à un couple de valeurs (p, y), (p_1, y_1) données par l'expérience, car, en divisant membre à membre et passant aux logarithmes, on a

$$(4) \qquad \log \frac{1 - \frac{y}{p}}{1 - \frac{y_1}{p_1}} = 2\beta \log \frac{\frac{y}{p}}{\frac{y_1}{p_1}} + (2\beta - 1)\log \frac{p}{p_1}.$$

La constante β étant ainsi obtenue, on peut se servir de la même équation pour calculer la fraction de dissociation $\frac{y}{p}$ à une pression quelconque.

II. Considérons maintenant le cas où l'un des deux éléments est en excès, l'hydrogène par exemple. Une transformation algébrique est nécessaire pour pouvoir comparer la théorie aux expériences telles qu'elles ont été faites jusqu'ici, c'est-à-dire en prenant un poids constant π d'hydrogène et faisant réagir sur lui des poids variables d'iode.

Reprenons l'équation (2)

$$1 - \frac{y}{p} = \frac{b}{a}\left(\frac{y}{p}\right)^{2\beta} p^{2\beta-1}\left[1 + \frac{\mu}{\left(\frac{y}{p}\right)}\right]^{\beta}.$$

Si μ exprime le nombre d'équivalents d'hydrogène en excès,

$(\mu + 1)$ est le nombre total d'équivalents d'hydrogène par rapport à $1^{\text{éq}}$ d'iode. Comme p est le poids de l'acide iodhydrique *possible*, tel qu'il existerait dans le système s'il n'y avait pas dissociation, et comme l'équivalent de l'iode est 128, le poids de l'hydrogène *combinable* est $\frac{1}{128}p$. Puisque π est le poids de l'hydrogène total qu'on rend constant dans les expériences dont il s'agit ici, on a

$$(5) \qquad \mu + 1 = \frac{\pi}{\frac{1}{128}p}.$$

En remplaçant p par sa valeur déduite de cette formule, l'équation devient

$$(6) \qquad 1 - \frac{y}{p} = \frac{b}{a}\left(\frac{y}{p}\right)^{2\beta}(128\pi)^{2\beta-1}\frac{1}{(\mu+1)^{2\beta-1}}\left[1 + \frac{\mu}{\left(\frac{y}{p}\right)}\right]^{\beta}.$$

Comparons deux expériences faites l'une avec des proportions atomiques, l'autre avec des proportions non atomiques (y_0, p_0), (y, p, μ), et divisons membre à membre les deux équations qui s'y rapportent. Nous aurons

$$(7) \qquad 1 = \frac{y}{p} + \frac{1 - \frac{y_0}{p_0}}{\left(\frac{y_0}{p_0}\right)^{2\beta}}\left(\frac{y}{p}\right)^{2\beta}\frac{1}{(\mu+1)^{2\beta-1}}\left[1 + \frac{\mu}{\left(\frac{y}{p}\right)}\right]^{\beta}.$$

Lorsqu'on aura, par cette équation, calculé le rapport $\frac{y}{p}$ de l'hydrogène dissocié dans l'acide iodhydrique à l'hydrogène combinable, on pourra en déduire le rapport de l'hydrogène resté libre à l'hydrogène total. Prenons, par exemple, le cas où l'on fait réagir $1^{\text{éq}}$ d'hydrogène sur $0^{\text{éq}},784$ d'iode et supposons qu'on ait trouvé $\frac{y}{p} = 0,163$.

On aura la série de relations

$$\frac{y}{p} = \frac{\text{hydrogène dissocié}}{\text{hydrogène combinable}} = 0,163,$$

$$\frac{\text{hydrogène combinable}}{\text{hydrogène total}} = 0,784,$$

$$\frac{\text{hydrogène en excès}}{\text{hydrogène total}} = 1 - 0,784 = 0,216.$$

Multiplions la première égalité par la seconde :

$$\frac{\text{hydrogène dissocié}}{\text{hydrogène total}} = 0,163 \times 0,784 = 0,128.$$

Additionnons la troisième et la quatrième égalité :

$$\frac{\text{hydrogène libre}}{\text{hydrogène total}} = 0,216 + 0,128 = 344.$$

III. Considérons enfin la marche progressive de la réaction en nous bornant au cas des proportions atomiques. Dans l'équation générale (1) qui donne la vitesse de la réaction, faisons $\mu = 0$ et posons, pour abréger, $\omega = \frac{b}{a} p^{2\beta - 1}$. Il vient, toutes réductions faites,

$$\text{(8)} \qquad \frac{d\frac{y}{p}}{1 - \frac{y}{p} - \omega\left(\frac{y}{p}\right)^{2\beta}} = a\,dt.$$

Le moyen le plus commode de résoudre cette équation est de se contenter d'une intégration approximative faite de proche en proche. Pour cela, avec l'équation (8), nous calculerons les valeurs successives de $\frac{dt}{d\frac{y}{p}} = F\left(\frac{y}{p}\right)$ pour différentes valeurs de $\frac{y}{p}$ telles que 0,2 ; 0,03 ; ... ; 1,0. Nous remplacerons ensuite les différentielles par de simples

différences arithmétiques en admettant qu'entre deux valeurs successives de $\frac{y}{p}$ on ait pour $F\left(\frac{y}{p}\right)$ la valeur moyenne $\frac{F\left(\frac{y}{p}\right)_1 + F\left(\frac{y}{p}\right)_2}{2}$; il viendra

$$(9) \qquad \Delta t = \Delta \frac{y}{p} \times \frac{1}{2}\left[F\left(\frac{y}{p}\right)_1 + F\left(\frac{y}{p}\right)_2\right].$$

On calculera ainsi les valeurs successives de Δt, et, en les additionnant, on obtiendra le temps t cumulé nécessaire pour passer de l'état $\frac{y}{p} = 1$ à tel autre état considéré $\frac{y}{p}$. Le problème sera ainsi complètement résolu.

IV. Appliquons ces procédés de calcul aux principales séries d'expériences faites sur l'acide iodhydrique.

1° A la température de 440°, la réaction est trop rapide pour qu'elle ait pu être suivie bien en détail, et les expériences ont surtout été faites en vue de la grandeur de la limite, malgré les difficultés qui résultent de l'attaque partielle des vases en verre où les gaz sont renfermés.

On peut d'abord déterminer la constante β en appliquant l'équation (4) à un couple de valeurs données par l'expérience, tel que le suivant (*Annales de Chimie et de Physique,* année 1877, t. XII, p. 194 et 196) :

$$\left.\begin{array}{ll} \text{Pression de l'ensemble des gaz, } 4^{\text{atm}},5 & \frac{y}{p} = 0,24 \\ \text{»} \qquad 0^{\text{atm}},26 & \frac{y_1}{p_1} = 0,295 \end{array}\right\} \frac{p}{p_1} = 17,30$$

On en conclut

$$\beta = 0,553\ (^1)$$

(¹) La valeur de $\frac{b}{a}$ résulte de ce même calcul : on trouve $\frac{b}{a} = 2,890$.

La valeur de la constante β serait un peu modifiée si l'on partait des valeurs suivantes des limites obtenues en tenant compte de l'attaque du

On peut, au moyen de cette constante, calculer la fraction de dissociation $\frac{y}{p}$ pour une pression quelconque, à l'aide de l'équation (6). Voici les résultats obtenus :

Pressions de l'ensemble des deux gaz.	Fraction de dissociation $\frac{y}{p}$ — Expérience.	Théorie.	
atm 4,5	0,24	0,24	nombre pris comme donnée.
0,95	0,26	0,275	
0,26	0,29	0,29	nombre pris comme donnée.

Avec la même constante, on peut calculer tout ce qui, pour cette même température de 440°, se rapporte au cas où l'un des gaz est en excès. Supposons qu'on fasse réagir une quantité d'hydrogène constante sur des poids variables d'iode, ce qui est le cas des expériences; on obtient :

Composition du mélange gazeux en équivalents.	Rapport de l'hydrogène libre à l'hydrogène total. — Expérience.	Théorie.
H + I	0,24	0,24
H + 0,784 I	0,350	0,344
H + 0,527 I	0,547	0,521
H + 0,500 I	»	0,541
H + 0,258 I	0,774	0,753
H + 0,250 I	»	0,760

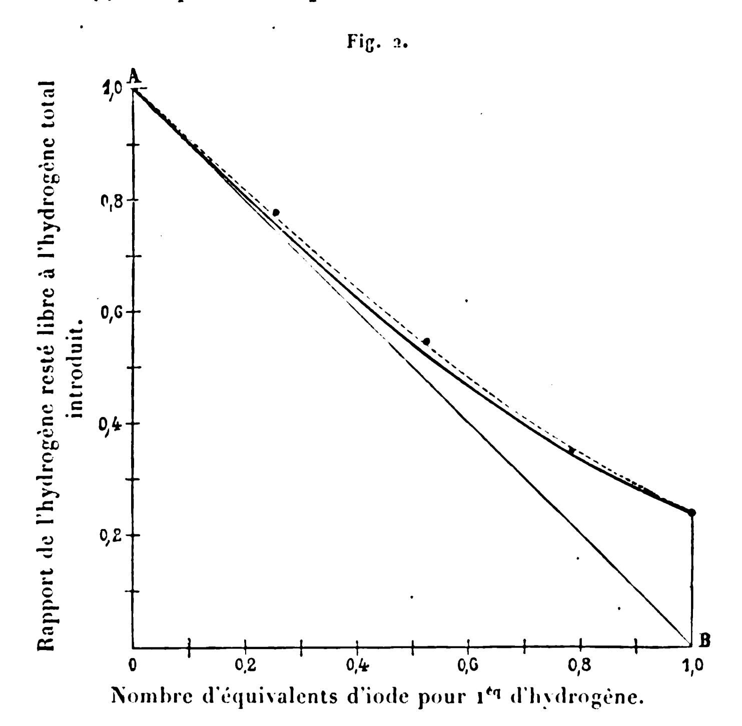
verre [*Mémoire sur la dissociation de l'acide iodhydrique* (*Annales de Chimie et de Physique*, année 1877, t. XII, p. 196)] :

Pression de l'ensemble des gaz, $4^{atm},5$ .... $\frac{y}{p} = 0,253$; » » $1,0$ .... $\frac{y_1}{p_1} = 0,298$; $\frac{p}{p_1} = 4,5$.

On aurait alors $\beta = 0,584$.

Courbe représentant la comparaison des résultats de la théorie et de l'expérience pour la proportion d'hydrogène resté libre à 440° en présence de quantités variables d'iode.

Fig. 2.



Echelles : longueurs horizontales : $7^{mm},4$ pour 1éq d'iode.
» longueurs verticales : $0^{mm}.74$ pour 0,1 d'hydrogène resté libre par rapport à l'hydrogène total introduit.
Le volume d'hydrogène OA = OB = 1 est constant et en excès par rapport à la vapeur d'iode. Sa pression à 440° est $2^{atm},2$.

La courbe en traits pleins représente les résultats du calcul pour $\beta = 0,553$: la courbe en traits interrompus, pour $\beta = 1$.
Les points ronds représentent les résultats de l'expérience.

On peut représenter géométriquement les différentes quantités qui, dans cette étude, se trouvent liées les unes aux autres (*fig.* 3).

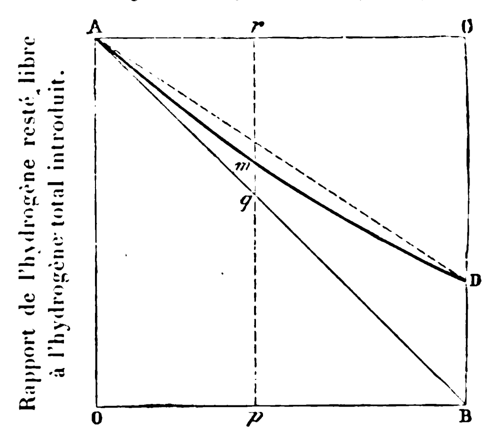
En considérant les volumes gazeux pour un point *m* de la courbe, *pm* est le volume d'hydrogène resté libre, *mr* le volume d'hydrogène combiné et par conséquent le volume d'iode combiné; le volume d'iode introduit $= Ar = rq$ (puisque AB est incliné à 45°) : *mq* est donc le volume d'iode non combiné.

Le rapport de l'acide iodhydrique dissocié à l'acide iodhydrique possible est donc celui des longueurs *mq* et *rq*.

Si tout l'iode se combinait, la courbe se réduirait à la droite AB.

Si, pour une quantité infiniment petite d'iode, il n'y avait plus dissociation, la courbe serait tangente à AB; c'est ce qui n'a pas lieu.

Fig. 3. — Représentation graphique.



Nombre d'équivalents d'iode pour 1^eq d'hydrogène.

Le Tableau suivant montre qu'en changeant la constante β on ne modifie que très peu les résultats correspondant aux proportions non atomiques et exprimés par le rapport de l'hydrogène libre à l'hydrogène total; ces changements ont, au contraire, une influence considérable sur les résultats correspondant aux proportions atomiques pour différentes pressions.

		Rapport de l'hydrogène libre à l'hydrogène total.				
		$\beta = 0,5$.	$\beta = 0,553$.	$\beta = 0,6$.	$\beta = 1.0$.	
Pression de l'ensemble des deux gaz.	4,5^{atm}	0,24	0,24	0,24	0,24	(donnée)
	0,95	0,24	0,275	0,293	0,45	
	0,26	0,24	0,295	0,342	0,67	
Proportions non atomiques, le poids d'hydrogène restant constant.	H + 0,784 I.	0,341	0,344		0,354	
	H + 0,527 I.	0,518	0,521		0,535	
	H + 0,500 I.	0,539	0,541		0,560	
	H + 0,258 I.	0,750	0,753		0,765	
	H + 0,250 I.	0,758	0,760		0,772	

Dans le Mémoire publié en 1872 (*Annales de Chimie et de Physique*, année 1872, t. XXVII, p. 303), j'avais pris $\beta = 1$ à titre de première approximation : ce sont mes propres expériences sur l'acide iodhydrique qui m'ont amené à modifier cette valeur. Nous avons vu (n° 7) que la théorie approximative basée sur la probabilité de rencontre des molécules gazeuses dans le cas de pressions suffisamment faibles conduit également à $\beta = 1$; mais cette valeur de la constante donnerait pour la grandeur de la limite des variations beaucoup trop prononcées lorsqu'on change la pression, comme le montrent les nombres ci-dessus. D'après M. Moutier (n° 41), il faudrait prendre $\beta = 0,5$, c'est-à-dire que la dissociation serait indépendante de la pression.

2° A la température de 350°, la réaction devient très lente, et l'expérience a pu donner au moins une idée générale de la vitesse de la réaction : c'est donc surtout à ce point de vue qu'il faut s'attacher.

Les constantes β et $\frac{b}{a}$ se déterminent, de même qu'à 440°, en appliquant l'équation (4) à deux expériences qui expriment l'influence de la pression sur la grandeur de la

limite. Admettons qu'à la pression de 2^{atm} la limite soit o,186 et à 1^{atm}, o,232 [1], on trouvera

$$\beta = 0{,}8, \quad \frac{b}{a} = 4{,}563.$$

On peut, avec ces nouvelles constantes, calculer, en partant de l'équation (4), la grandeur de la limite à différentes pressions, et l'on trouve les résultats suivants :

Pression de l'ensemble des deux gaz.	Fraction de dissociation $\frac{y}{p}$ au moment de l'équilibre	
	Expérience.	Théorie.
atm 4..................	?	0,148
2..................	0,186	0,186 (donnée)
1..................	0,222?	0,232 (donnée)

Maintenant, pour appliquer les formules (8) et (9) à l'étude des progrès de la réaction, il est nécessaire d'emprunter à l'expérience une donnée de plus : ce sera la valeur absolue de a. Elle caractérise très bien la vitesse de la réaction, puisque, d'après l'équation (8), si les calculs

(1) D'après l'expérience, la limite à la pression de 2^{atm} est certainement 0,186, car elle a été obtenue par l'étude des deux systèmes inverses, acide iodhydrique, hydrogène et vapeur d'iode. A la pression de 1^{atm}, les expériences donnent comme plus faible valeur certaine celle de 0,222, obtenue après 377 heures (*Annales de Chimie et de Physique*, année 1877, t. XII, p. 203).

On voit que β est plus grand à 350° qu'à 440°, ce que les considérations développées plus haut (n° 7) pouvaient faire prévoir. Ce changement dans la valeur de β est du reste imposé par les résultats de l'expérience, car, avec $\beta = 0{,}553$, la vitesse de la réaction que nous allons suivre tout à l'heure n'éprouverait par les changements de pression que des variations beaucoup moins grandes que celles qui ont été observées : d'un autre côté, en prenant β trop grand, il en résulterait pour la grandeur de la limite, en changeant la pression, des variations beaucoup trop fortes.

sont faits pour une certaine valeur de a, les valeurs de Δt se modifieront proportionnellement quand a changera.

Pour déterminer cette constante, nous nous donnerons la tangente à l'origine, c'est-à-dire la valeur de $\frac{d\frac{y}{p}}{dt}$ lorsque $t=0$ et $\frac{y}{p}=1$, pour une seule des courbes qui, aux différentes pressions, expriment les variations de $\frac{y}{p}$ en fonction de t : l'équation (1) nous donne à cet effet

$$\frac{d\left(\frac{y}{p}\right)_1}{dt} = - bp^{2\beta-1}.$$

Nous admettrons que, à 4^{atm}, on ait $\frac{d\left(\frac{y}{p}\right)}{dt}=1$; le calcul de la formule précédente donne alors $b=0,251$.

Voici les principaux résultats numériques des calculs obtenus par l'application de l'équation (9) :

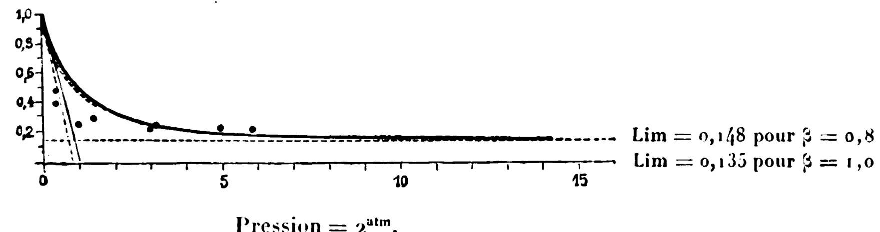
Fraction de dissociation $\frac{y}{p}$.	Hydrogène et vapeur d'iode. Valeur du temps t en jours. Pression de 4atm.	Pression de 2atm.	Pression de 1atm.	Acide iodhydrique à la pression de 2atm. Fraction de dissociation $\frac{y}{p}$.	Temps en jours.
	jour	jour	jour		
1,00	0	0	0	»	»
0,90	0,11	0,17	0,26	0	0
0,80	0,24	0,37	0,56	0,05	0,99
0,70	0,41	0,63	0,95	0,10	2,28
0,60	0,63	0,96	1,46	0,15	4,71
0,50	0,91	1,46	2,18	0,17	6,83
0,40	1,33	2,20	3,36	0,175	7,72
0,30	2,04	3,49	6,10	»	»
0,20	4,07	12,31	»	»	»
Limites adoptées $\frac{y}{p}$ pour $t = \infty$.	0,148	0,186	0,292	0,186	∞

Valeurs adoptées pour les constantes....... $\beta = 0,8$, $\frac{b}{a} = 4,563$, $b = 0,251$, d'où $a = 0,055$.

Courbe représentant la comparaison des résultats de la théorie et de l'expérience pour les proportions de gaz restés libres à 350°, au bout de différents nombres de jours, dans un mélange d'hydrogène et de vapeur d'iode à proportions atomiques.

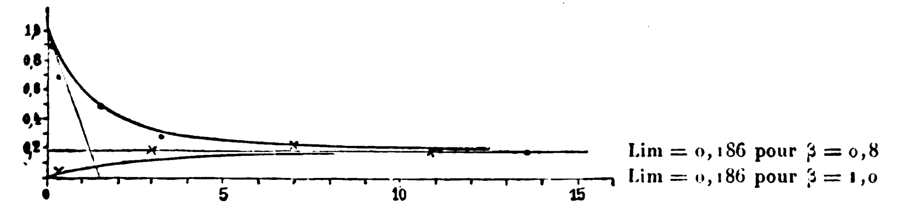
Fig. 4.

Pression = 4^{atm}. — Hydrogène et iode.

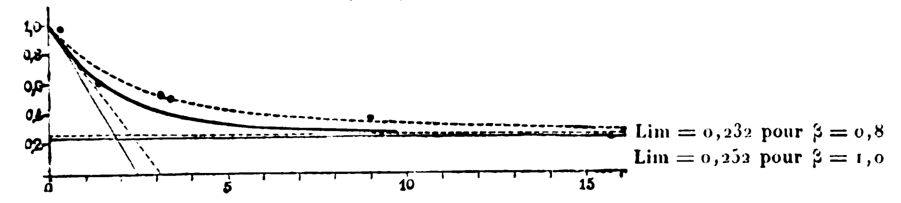


Pression = 2^{atm}.

1° Hydrogène et iode : courbe descendante, points;
2° Acide iodhydrique : courbe montante, croix,



Pression = 1^{atm} — Hydrogène et iode.



Échelles : longueurs horizontales, $4^{mm},8$ par jour, soit $0^{mm},2$ par heure.
» longueurs verticales, $2^{mm},2$ pour 0,1 d'hydrogène libre par rapport à l'hydrogène total.

Les points ronds et les croix représentent les résultats de l'expérience.
Les resultats du calcul sont représentés pour deux hypothèses :

Courbes en traits pleins...... $\beta = 0,8$; » » interrompus. $\beta = 1,0$; $\left(\dfrac{d\frac{\gamma}{p}}{dt}\right)$ pour 4^{atm} et $t = 0$: 1,000 (traits pleins) ; 1,277 (interrompus).

Les deux courbes coïncident presque exactement pour la pression de 2^{atm}.

L'écart entre les résultats du calcul et ceux de l'observation est surtout sensible pour la pression de 4^{atm}. Nous avons déjà remarqué (n° 8) qu'il y a en réalité deux phases dans le phénomène suivant la pression ([1]), et qu'à des pressions suffisamment faibles β se rapproche de 1.

12. *Combinaison d'oxyde de méthyle et d'acide chlorhydrique.* — Les expériences détaillées que M. Friedel a faites sur ce corps ([2]) peuvent se grouper en trois séries distinctes où il a étudié l'influence de la température, de la pression et de l'excès de l'un des gaz. Les données de l'observation consistent dans la densité du système gazeux ou dans la contraction produite par le mélange des composants. Il faut introduire ces variables dans nos formules.

Les réactions étant très rapides, nous n'avons à nous occuper que de leur limite. Ici la combinaison a lieu avec contraction, car 4^{vol} d'acide chlorhydrique et 4^{vol} d'oxyde de méthyle s'unissent en donnant 4^{vol} de composé gazeux. Mais considérons seulement le moment où l'équilibre est établi, et appelons *à ce moment*, pour *un litre* du mélange, p le poids de combinaison possible. Nous pouvons, en posant $\frac{a}{b} = k$, prendre l'équation générale du n° 10 sous la forme

$$(1) \qquad 1 - \frac{y}{p} = k \left(\frac{y}{p}\right)^{2\beta} p^{2\beta-1} \left[1 + \frac{\mu}{\left(\frac{y}{p}\right)}\right]^{\beta}.$$

I. Examinons d'abord le cas des proportions ato-

([1]) Il ne serait pas impossible qu'à des pressions supérieures à 4^{atm} on eût $\beta = 0,5$, tandis qu'à des pressions très inférieures on eût $\beta = 1,0$. (Voir n° 23, II.) Les expériences réunies ici se trouveraient alors avoir été faites vers des pressions voisines de la limite qui sépare les deux phases du phénomène, et l'on conçoit qu'en voulant les réunir dans une même formule on ait pour β un nombre intermédiaire entre 0,5 et 1,0, soit 0,55 ou 0,60.

([2]) *Bulletin de la Société chimique*, année 1875, 1er semestre, 2 avril 1875, et surtout 2e semestre, p. 160 et 241.

miques où $\mu = 0$, et comparons deux expériences faites à des pressions différentes P et P_1 pour lesquelles on observe les densités d et d_1 prises par rapport à l'air. En appliquant à ces deux systèmes (p, y, P, d) et (p_1, y_1, P_1, d_1) l'équation précédente et divisant membre à membre, on a

$$\frac{1 - \frac{y}{p}}{1 - \frac{y_1}{p_1}} = \frac{\left(\frac{y}{p}\right)^{2\beta}}{\left(\frac{y_1}{p_1}\right)^{2\beta}} \frac{p^{2\beta-1}}{p_1^{2\beta-1}}.$$

On peut déduire facilement de la pression P et de la densité d observées le poids p par litre de tout le système formé par la combinaison et ses deux éléments. En effet, à une température t, 1^{lit} d'un gaz à la pression P et ayant la densité d par rapport à l'air pèse

$$p = \frac{1,293}{1 + \alpha t} \frac{P}{760} d.$$

Donc $\frac{p}{p_1} = \frac{Pd}{P_1 d_1}$ et l'équation devient

$$(2) \qquad \frac{1 - \frac{y}{p}}{1 - \frac{y_1}{p_1}} = \frac{\left(\frac{y}{p}\right)^{2\beta}}{\left(\frac{y_1}{p_1}\right)^{2\beta}} \frac{(Pd)^{2\beta-1}}{(P_1 d_1)^{2\beta-1}}.$$

La fraction de dissociation $\frac{y}{p}$ peut se déduire de la densité d du système, seule donnée par l'expérience. La combinaison se forme avec condensation de moitié ; un mélange fait à proportions atomiques des deux éléments à l'état de liberté aurait pour densité δ ; s'ils étaient entièrement combinés, le gaz aurait une densité double 2δ. Dans le cas de la dissociation, il y a une fraction $\frac{y}{p}$ du système gazeux qui est dissociée, et l'on observe la densité d. Les

volumes qu'il faudrait mélanger sans changement chimique, pour obtenir ce résultat, seront proportionnels :

Pour la portion dissociée, à....... $\dfrac{\left(\dfrac{y}{p}\right)}{\delta}$

Pour la portion combinée, à.... $\dfrac{1-\dfrac{y}{p}}{2\delta}$

Pour tout l'ensemble, à.......... $\dfrac{1}{d}$

On a donc

$$\frac{1}{d}=\frac{\left(\dfrac{y}{p}\right)}{\delta}+\frac{1-\left(\dfrac{y}{p}\right)}{2\delta},$$

d'où l'on tire

$$(3)\qquad \frac{y}{p}=\frac{2\delta}{d}-1.$$

Appliquons d'après cela (¹) l'équation (2) au couple suivant de données de l'expérience :

$P=1100^{mm}$, $d=1,611$, d'où l'on tire $\dfrac{y}{p}=0,790$

$P_1=670^{mm}$, $d_1=1,537$, » $\dfrac{y_1}{p_1}=0,876$

(¹) Dans ce calcul, on a quelque embarras pour choisir la valeur numérique de 2δ.

La densité théorique 2δ de la combinaison toute formée d'oxyde de méthyle et d'acide chlorhydrique s'unissant à volumes égaux et avec condensation de moitié serait, d'après les équivalents,

$$2\delta=\tfrac{1}{2}\,0,0692\times 82,5=2,854,\quad \text{d'où}\quad \delta=1,427.$$

Mais, en réalité, le mélange gazeux employé par M. Friedel n'était pas formé d'équivalents égaux, c'est-à-dire de volumes égaux des deux gaz. Il contenait 119^{vol} d'oxyde de méthyle pour 100^{vol} d'acide chlorhydrique. Une pareille composition conduit à la densité 1,442 pour le cas du mélange physique des éléments (*Bulletin de la Société chimique*, année 1875, 2ᵉ semestre, p. 241). Nous avons pris dans les calculs relatifs à la pression $\delta=1,442$, soit $2\delta=2,884$. On pourrait faire les calculs plus rigoureusement, mais les résultats seraient sensiblement les mêmes.

En passant aux logarithmes, on trouve par le calcul ([1])

$$\beta = 1,22.$$

Cette seule constante étant ainsi obtenue, on peut, avec la même équation (2), calculer la fraction de dissociation à une pression quelconque P, par comparaison avec les données fournies par l'expérience pour une certaine pression telle que 670^{mm} ; on a, tous calculs faits,

$$(4) \qquad 1 = \frac{y}{p} + 0,00003612 \frac{P^{1,44}}{\left(1 + \frac{y}{p}\right)^{1,44}} \left(\frac{y}{p}\right)^{2,44}.$$

Cette équation se résout par essais successifs.

Voici quelques exemples des résultats de ces calculs qui sont assez laborieux sans être difficiles. Ils sont complètement identiques à ceux de l'expérience dans les limites des pressions employées par M. Friedel, c'est-à-dire entre 670^{mm} et 1100^{mm}. Au-dessus et au-dessous, la théorie indique des variations considérables dans la dissociation; à une pression de $\frac{1}{1000}$ d'atmosphère, il n'existerait plus que 0,000 005 de la masse à l'état de combinaison :

([1]) Supposons qu'on prenne pour $\frac{y}{p}$ les valeurs calculées avec la densité théorique $2\delta = 2,854$; on aurait :

$$P = 1100^{mm}, \quad d = 1,611, \quad \frac{y}{p} = 0,772 ;$$

$$P = 670^{mm}, \quad d = 1,537, \quad \frac{y}{p} = 0,857 ;$$

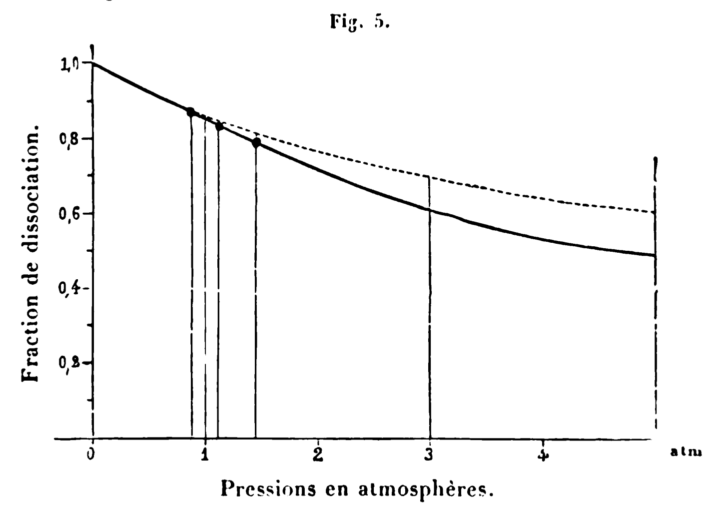
et le même calcul donnerait $\beta = 1,131$.

Mais les résultats, y compris ceux qui correspondent à l'excès de l'un des gaz, resteraient sensiblement les mêmes.

Pressions P exprimées		Densité d rapportée à l'air	Fraction de dissociation, $\frac{x}{p}$.		
en millimètres de mercure.	en atmosphères.	d'après l'expérience.	Expérience.	Théorie avec $\beta = 1,22$.	Théorie avec $\beta = 1$.
mm 0,76	atm 0,001	»	»	0,999995	0,999835
670	0,882	1,537	0,876	0,99980	0,876
760	1,000	1,550	0,860	0,876	0,863
850	1,118	1,568	0,843	0,839	0,850
1100	1,447	1,611	0,790	0,790	0,817
2280	3,000	»	»	0,618	0,702
3800	5,000	»	»	0,490	0,607

Courbe représentant la comparaison des résultats de l'expérience et de la théorie pour la dissociation à différentes pressions de la combinaison formée par l'oxyde de méthyle et l'acide chlorhydrique.

Fig. 5.



Échelles : 2mm pour 100mm de pression, soit 15mm,2 pour 1atm; 5mm pour 0,1 de la masse dissociée.

La courbe en traits pleins représente les résultats du calcul pour $\beta = 1,22$; la courbe en traits interrompus, pour $\beta = 1,00$. Les points ronds représentent les résultats de l'expérience.

II. Considérons maintenant le cas où l'un des éléments est en excès, l'acide chlorhydrique par exemple, et reprenons l'équation générale

$$(5) \qquad 1 - \frac{y}{p} = k\left(\frac{y}{p}\right)^{2\beta} p^{2\beta-1}\left[1 + \frac{\mu}{\left(\frac{y}{p}\right)}\right]^{\beta}.$$

Dans cette expression, p représente le poids de 1^{lit} du mélange donné par le composé actuellement existant et les produits de la dissociation, c'est-à-dire la quantité de combinaison *possible*, mais sans y compter l'acide chlorhydrique introduit en excès; ce dernier a un poids égal à $\frac{36,5}{82,5}\mu p$, puisque $\frac{36,5}{82,5}p$ est le poids d'acide chlorhydrique *combinable*. Le poids du système est $p + \frac{36,5}{82,5}\mu p$; il est lié à la pression P et à la densité d de ce système pris tout entier par l'égalité qui exprime le poids d'un gaz en fonction de la densité, de la température et de la pression, soit, puisque le volume est égal à 1^{lit},

$$p + \frac{36,5}{82,5}\mu p = \frac{1,293}{1+\alpha t}\,\frac{Pd}{760}.$$

Introduisons dans l'équation générale (1) la valeur de p résultant de cette formule; il vient

$$(6) \qquad 1 - \frac{y}{p} = Ck\left(\frac{y}{p}\right)^{2\beta} \frac{P^{2\beta-1}d^{2\beta-1}}{\left(1 + \frac{36,5}{82,5}\mu\right)^{2\beta-1}}\left[1 + \frac{\mu}{\left(\frac{y}{p}\right)}\right]^{\beta}.$$

Exprimons maintenant la densité d du système en fonction de $\frac{y}{p}$ et de μ.

Soit δ la densité qu'aurait par rapport à l'air le mélange physique à équivalents égaux d'oxyde de méthyle et d'acide chlorhydrique : on sait que, s'ils étaient intégralement combinés, la densité de leur combinaison gazeuse serait 2δ.

Examinons quels sont, dans le volume de 1^{lit} où l'on considère chacun des gaz, à la pression P, les poids et les volumes respectifs du composé à l'état de combinaison, du composé dissocié et de l'acide chlorhydrique en excès : cela revient à évaluer les volumes de chacun des gaz mesurés séparément à la pression P qu'il faudrait mélanger pour obtenir l'état chimique actuel du système.

En général, si π est le poids d'un gaz, V son volume, D sa densité par rapport à l'air et P sa pression, on a, à la température t,

$$(7) \qquad V = \frac{1+\alpha t}{1,293} \frac{760}{P} \frac{\pi}{D}.$$

Le composé à l'état de combinaison pèse $(p-y)$; sa densité est 2δ : son volume est donc

$$\frac{1+\alpha t}{1,293} \frac{760}{P} \frac{p-y}{2\delta}.$$

Le composé dissocié pèse y; sa densité moyenne est δ : son volume est donc

$$\frac{1+\alpha t}{1,293} \frac{760}{P} \frac{y}{\delta}.$$

Quant à l'acide chlorhydrique en excès, son poids est μ fois celui qui se trouve dans le poids p de composé; or, si ce poids p était entièrement dissocié, son volume serait $\frac{1+\alpha t}{1,293} \frac{760}{P} \frac{p}{\delta}$, et le volume de l'acide chlorhydrique qui y est contenu serait $\frac{p}{2\delta} \times \frac{1+\alpha t}{1,293} \frac{760}{P}$: le volume de l'acide chlorhydrique en excès est donc $\frac{\mu p}{2\delta} \times \frac{1+\alpha t}{1,293} \times \frac{760}{P}$. Réunissons ces trois volumes : nous aurons le volume total du système (1^{lit}) égal à

$$\frac{1+\alpha t}{1,293} \frac{760}{P}\left(\frac{p-y}{2\delta} + \frac{y}{\delta} + \frac{\mu p}{2\delta}\right) = \frac{p}{2\delta}\left(1 + \frac{y}{p} + \mu\right) \frac{1+\alpha t}{1,293} \frac{670}{P}.$$

Mais le poids de ce système est

$$p + \frac{36,5}{82,5}\mu p = p\left(1 + \mu \cdot \frac{36,5}{82,5}\right).$$

La densité par rapport à l'air est donc, en appliquant l'équation (7)

$$(8) \qquad d = \frac{1 + \mu \cdot \dfrac{36,5}{82,5}}{1 + \dfrac{y}{p} + \mu} \cdot 2\delta.$$

L'équation générale (6) devient, en remplaçant d par cette valeur et en réunissant toutes les constantes en une seule ω,

$$(9) \qquad 1 - \frac{y}{p} = \omega \left(\frac{y}{p}\right)^{2\beta} \mathrm{P}^{2\beta-1} \frac{\left[1 + \dfrac{\mu}{\left(\dfrac{y}{p}\right)}\right]^{\beta}}{\left(1 + \dfrac{y}{p} + \mu\right)^{2\beta-1}}.$$

Les conditions réelles de l'expérience de M. Friedel consistaient: à mesurer séparément les volumes des deux gaz libres à une pression P; à les mélanger, ce qui détermine une combinaison partielle; puis à mesurer de nouveau le volume du système en le ramenant à la pression P. Il s'agit de savoir quelle sera la diminution de volume.

Pour cela, reportons-nous aux calculs de tout à l'heure. La combinaison, quand elle est complète, a lieu avec contraction de moitié. Puisque 2δ est la densité du composé non dissocié et δ la densité du mélange physique de ses deux éléments, le volume du poids p de ce mélange est proportionnel à $\frac{p}{\delta}$, le volume de chacun des deux éléments qui y entrent à $\frac{p}{2\delta}$, et le volume de μ équivalents d'acide chlorhydrique en excès à $\frac{\mu p}{2\delta}$. Le volume total *avant la réaction* est donc proportionnel à

$$\frac{p}{\delta} + \frac{\mu p}{2\delta} = \frac{p}{2\delta}(2 + \mu).$$

Les volumes après la réaction sont proportionnels : pour le poids combiné $(p-y)$, à $\frac{p-y}{2\delta}$; pour le poids y dissocié, à $\frac{y}{\delta}$; pour l'excès d'acide chlorhydrique, toujours à $\frac{\mu p}{2\delta}$; soit en tout

$$\frac{p-y}{2\delta}+\frac{y}{\delta}+\frac{\mu p}{2\delta}=\frac{p}{2\delta}\left(1+\frac{y}{p}+\mu\right).$$

La différence des volumes avant et après la réaction, c'est-à-dire la contraction absolue, est donc proportionnelle à

$$\frac{p}{2\delta}(2+\mu)-\frac{p}{2\delta}\left(1+\frac{y}{p}+\mu\right)=\frac{p}{2\delta}\left(1-\frac{y}{p}\right).$$

La contraction relative γ, c'est-à-dire le rapport au double du volume du gaz le moins abondant, ou à $2\frac{p}{2\delta}$, sera donc

(10) $$\gamma=\frac{p}{2\delta}\left(1-\frac{y}{p}\right):\frac{2p}{2\delta}=\frac{1}{2}\left(1-\frac{y}{p}\right),$$

d'où

(11) $$\frac{y}{p}=1-2\gamma.$$

L'excès ε de l'un des éléments, rapporté au volume total du mélange *avant la réaction*, peut se calculer d'après les mêmes valeurs que nous venons de déterminer pour les volumes. Le volume de l'acide chlorhydrique en excès est proportionnel à $\frac{\mu p}{2\delta}$: le volume total du mélange, *avant* la réaction, est proportionnel à $\frac{p}{2\delta}(2+\mu)$; on a donc, en les divisant l'un par l'autre,

(12) $$\varepsilon=\frac{\mu p}{2\delta}:\frac{p}{2\delta}(2+\mu)=\frac{\mu}{2+\mu},$$

d'où

(13) $$\mu=\frac{2\varepsilon}{1-\varepsilon}.$$

Remplaçons maintenant $\frac{y}{p}$ et μ par leurs valeurs dans l'équa-

tion générale (9), et réunissons toutes les constantes en une seule k''. Il vient, tous calculs faits,

$$(14)\qquad \gamma = k''(1-2\gamma)^{\beta} P^{2\beta-1} \frac{\left(1-2\gamma+\frac{2\varepsilon}{1-\varepsilon}\right)^{\beta}}{\left(1-\gamma+\frac{\varepsilon}{1-\varepsilon}\right)^{2\beta-1}},$$

soit, dans le cas des proportions atomiques,

$$\gamma_1 = k'' \frac{(1-2\gamma_1)^{2\beta} P^{2\beta-1}}{(1-\gamma_1)^{2\beta-1}}.$$

Si l'on compare deux expériences à proportions atomiques et non atomiques où la pression P soit la même, comme dans les expériences de M. Friedel, on aura, en divisant membre à membre,

$$(15)\qquad \gamma = \gamma_1 \frac{(1-\gamma_1)^{2\beta-1}}{(1-2\gamma_1)^{2\beta}} (1-2\gamma)^{\beta} \frac{\left(1-2\gamma+\frac{2\varepsilon}{1-\varepsilon}\right)^{\beta}}{\left(1-\gamma+\frac{\varepsilon}{1-\varepsilon}\right)^{2\beta-1}}.$$

Pour comparer numériquement les résultats de la théorie à ceux de l'expérience, nous reprendrons l'équation (9), qui donne la fraction de décomposition $\frac{y}{p}$ en fonction de l'excès μ exprimé en équivalents. Appliquons-la successivement à deux expériences en proportions atomiques (y_1) et non atomiques (y), où le poids p par litre de la combinaison *possible* soit le même et où la pression P du système tout entier après la réaction soit la même : c'était précisément le cas des expériences de M. Friedel. En divisant les équations membre à membre, on aura

$$(16)\qquad 1 = \frac{y}{p} + \frac{1-\frac{y_1}{p_1}}{\left(\frac{y_1}{p_1}\right)^{2\beta}} \left(1+\frac{y_1}{p_1}\right)^{2\beta-1} \left(\frac{y}{p}\right)^{2\beta} \frac{\left(1+\frac{\mu}{\frac{y}{p}}\right)^{\beta}}{\left(1+\frac{y}{p}+\mu\right)^{2\beta-1}}.$$

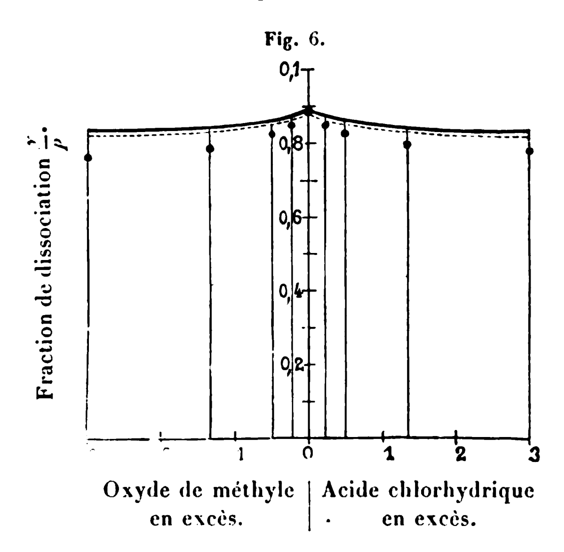
Cette équation peut se résoudre par essais successifs, en s'aidant d'interpolations. On peut, d'ailleurs, au moyen des formules (13) et (11), calculer les valeurs de μ et de $\frac{y}{p}$ qui correspondent, dans les expériences de M. Friedel, aux valeurs qu'il donne pour γ et ε.

Voici les résultats de ces calculs :

DONNÉES. — Excès		RÉSULTATS DE L'EXPÉRIENCE. Contraction relative γ.		Fraction de dissociation $\frac{y}{p}$, calculée d'après γ.		RÉSULTATS DE LA THÉORIE. Fraction de dissociation, $\frac{y}{p}$. Mêmes valeurs, quel que soit celui des deux éléments en excès.		
rapportés au volume total.	exprimés en équivalents.	Excès d'oxyde de méthyle.	Excès d'acide chlorhydr.	Excès d'oxyde de méthyle.	Excès d'acide chlorhydrique.	$\beta = 1,22$, $\gamma_1 = 0,058$.	$\beta = 1,00$, $\gamma_1 = 0,058$.	$\beta = 1,22$, $\gamma_1 = 0,064$.
0	0	0,058	0,058	0,884	0,884	**0,884** (base des calculs)	0,884	0,872 (base des calculs)
»	0,182	»	»	»	»	**0,875**	0,874	»
0,10	0,222	0,077	0,077	0,846	0,846	**0,871**	»	»
»	0,330	»	»	»	»	**0,868**	0,868	»
0,20	0,500	0,089	0,086	0,822	0,828	**0,862**	»	0,850
»	0,571	»	»	»	»	**0,859**	0,858	»
»	0,750	»	»	»	»	**0,856**	0,853	»
0,40	1,333	0,108	0,104	0,784	0,792	**0,845**	0,839	0,828
0,60	3,000	0,118	0,112	0,764	0,776	**0,833**	0,818	0,816

Courbe représentant la comparaison des résultats de l'expérience et de la théorie, pour la dissociation de la combinaison formée par l'oxyde de méthyle et l'acide chlorhydrique en présence d'un excès de l'un des composants.

Fig. 6.



Excès μ de l'un des gaz exprimés en équivalents.
Échelles : 10^{mm} pour chaque équivalent en excès.
» 50^{mm} pour 0,1 de la masse dissociée.

La courbe en traits pleins représente les résultats de la théorie avec $\beta = 1,22$ pour une contraction 0,058 dans le cas d'équivalents égaux des deux gaz (soit 0,884 de la masse dissociée), ce qui est le nombre obtenu par l'expérience directe.

La courbe en traits interrompus représente les résultats de la théorie avec $\beta = 1,22$ pour une contraction 0,064 dans le cas d'équivalents égaux des deux gaz (soit 0,872 de la masse dissociée), ce qui se rapproche de nombres obtenus dans d'autres séries d'expériences.

La théorie donne des résultats qui, tout en étant d'accord d'une manière générale avec ceux de l'expérience, sont notablement plus forts en valeur absolue, mais ces différences se conçoivent facilement.

D'abord, les expériences de M. Friedel ne peuvent être

regardées que comme approximatives. On peut remarquer, par exemple, que la contraction 0,058, observée dans la série où l'un des éléments est en excès et où la pression est voisine de 760mm, conduit à une valeur de la fraction de dissociation $\frac{y}{p} = 0,884$ pour le cas d'équivalents égaux, tandis que les mesures de densité faites pour ce cas à la pression de 760mm donnent $d = 1,550$, d'où $\frac{y}{p} = 0,860$.

En second lieu, la théorie suppose que les gaz employés suivent la loi de Mariotte, ce qui n'a certainement pas lieu, parce qu'ils sont ici très voisins de leur point de liquéfaction. On peut remarquer que l'écart s'amoindrit lorsque l'acide chlorhydrique est en excès : or, c'est précisément celui des deux gaz qui, étant le moins liquéfiable, doit se rapprocher davantage de la loi de Mariotte.

Les écarts de la compressibilité de l'oxyde de méthyle et de l'acide chlorhydrique, par rapport à la loi de Mariotte, doivent surtout affecter la série d'expériences relatives à l'influence de la pression sur la densité du mélange gazeux. Lorsque la pression augmente, la dissociation diminue et il en résulte une augmentation dans la densité du mélange ramenée par le calcul à 0° et 760mm. Mais en même temps la densité augmente plus que ne l'indiquerait la loi de Mariotte. L'augmentation constatée par l'expérience est due à ces deux causes distinctes que l'on ne peut pas séparer.

Les expériences de M. Friedel doivent donc tendre à exagérer l'influence de la pression sur la dissociation : elle est, en effet, incomparablement plus grande pour l'oxyde de méthyle et l'acide chlorhydrique que pour l'hydrogène et la vapeur d'iode.

On voit en même temps, d'après ces considérations, que la valeur de β calculée tout à l'heure est trop grande;

il faudrait en réalité la rapprocher de 1 : les résultats relatifs à l'influence de l'excès de l'un des éléments resteraient, comme on l'a vu, presque exactement les mêmes.

13. *Dissociation du bicarbonate de chaux.* — Appliquons notre théorie générale à la dissociation des dissolutions de bicarbonate de chaux et de bicarbonate de baryte, étudiée avec tant de précision par M. Schlœsing (*Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, 24 juin et 8 juillet 1872). On a, dans un litre d'eau, un certain poids p de carbonate de chaux en dissolution; il reste constant, parce que l'eau est toujours maintenue en présence d'un excès de carbonate de chaux non dissous qui est, comme on sait, extrêmement peu soluble. Cette eau est placée en présence d'une atmosphère d'acide carbonique dont la tension reste constante pendant toute l'expérience et d'où résulte un poids x de gaz dissous dans un litre d'eau. L'acide carbonique ainsi dissous se combine en partie au carbonate neutre dissous lui-même dans de l'eau et donne un poids y de bicarbonate qui reste à l'état de dissolution. On peut admettre au contraire que l'acide carbonique ne se combine pas sensiblement au carbonate neutre en excès resté non dissous, car c'est seulement dans les dissolutions que le contact est intime et immédiat.

Pour déterminer la relation entre y et x, remarquons que l'équilibre qui s'établit ici presque instantanément n'a lieu que parce que, dans un temps donné, il y a autant de bicarbonate formé que de bicarbonate décomposé. C'est la chaleur qui produit la décomposition, quoique l'expérience se fasse aux températures ordinaires : c'est l'affinité chimique qui produit la combinaison. Le poids de bicarbonate détruit dans un temps donné est donc proportionnel à sa masse y. Le poids de bicarbonate formé dans le

même temps dépend des masses p et x de carbonate neutre et d'acide carbonique en état de réagir l'un sur l'autre; d'après ce que nous avons développé précédemment (nº 6), ce poids de bicarbonate est proportionnel au produit de certaines puissances des masses p et x, par exemple à $p^\beta x^\beta$. On peut donc écrire l'égalité

$$p^\beta . x^\beta = K' y,$$

β et K′ étant des constantes. On tire de là

$$x^\beta = \frac{K'}{p^\beta} y.$$

En appelant K la quantité $\frac{K'}{p^\beta}$ qui est constante pour une même température, il vient

$$x^\beta = K y.$$

C'est précisément l'équation à laquelle M. Schlœsing est arrivé par l'expérience, car il a trouvé :

Pour le carbonate de chaux : $x^{0,37866} = 0,92128\, y$,
— baryte : $x^{0,38045} = 0,534726\, y$;

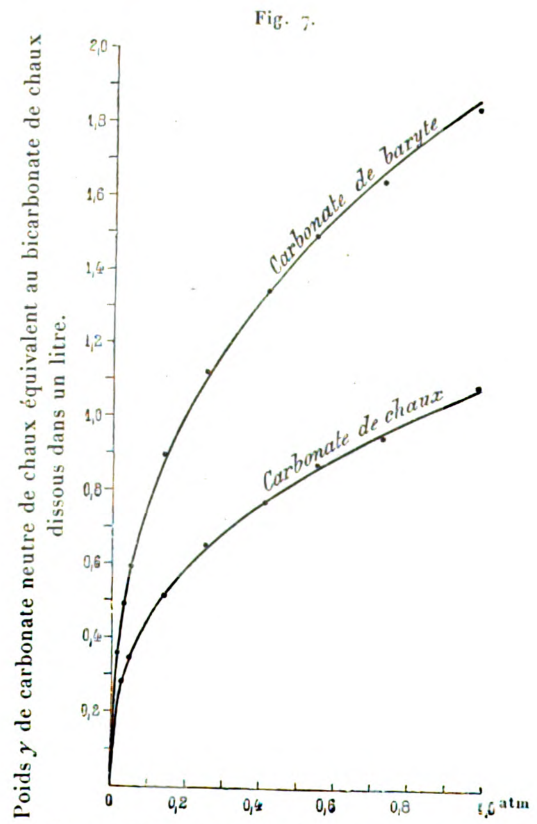
et il a annoncé une loi analogue pour un grand nombre d'autres sels.

On voit que, dans la réaction de l'acide carbonique sur les carbonates de chaux et de baryte, l'exposant β a une même valeur, $\beta = 0,38$.

La comparaison des nombres que donne l'expérience avec ceux qui résultent des formules est donnée par les tracés graphiques ci-après, qui ne font que reproduire les tableaux numériques donnés par M. Schlœsing dans son Mémoire : la concordance est presque absolue.

Courbe représentant la comparaison des résultats de l'expérience et de la théorie pour la dissociation d'une dissolution de bicarbonate de chaux en présence d'une atmosphère d'acide carbonique de pression variable.

Fig. 7.



Tensions *y* de l'acide carbonique gazeux exprimées en atmosphères.

Échelles : 49mm pour une atmosphère; 49mm pour un gramme de carbonate neutre de chaux dissous à l'etat de bicarbonate dans un litre d'eau.

§ II. — Dissociation des systèmes non homogènes.

14. *Théorie générale.* — Considérons un système non homogène, formé par un corps composé et les produits de sa dissociation. Supposons, par exemple, que l'on chauffe du carbonate de chaux à l'état de morceaux compactes, comme dans les expériences classiques de M. Debray : c'est le cas où les deux produits de la dissociation sont, l'un gazeux, l'autre solide. Le phénomène observé est la résultante de deux actions inverses : si le carbonate de chaux se décompose, l'acide carbonique peut également se combiner à la chaux ; seulement les réactions qu'il y a lieu de considérer ici sont des réactions *superficielles*.

Soient, dans un volume V, porté tout entier à la même température, P le poids total du système et (P — Y) le poids actuel du carbonate de chaux ; il a déjà donné ainsi, d'après les valeurs des équivalents, $\frac{28}{50}$Y de chaux et $\frac{22}{50}$Y d'acide carbonique répandu dans le volume V. La tension de ce gaz est proportionnelle à $\frac{22}{50}\frac{Y}{V}$.

1° La combinaison partielle de l'acide carbonique déjà formé avec la chaux déjà mise en liberté s'effectue exclusivement à la surface des morceaux de calcaire. Ces morceaux sont recouverts, sur toute leur étendue, d'une sorte d'enduit plus ou moins épais de chaux caustique, mais c'est seulement sur la dernière couche superficielle que tend à s'exercer l'action de l'acide carbonique. La quantité $(dY)_1$ de carbonate de chaux ainsi reformé dans le temps dt est donc, d'après les principes admis, proportionnelle d'un côté à cette même surface S, de l'autre à la *tension* de l'acide carbonique ou à une fonction f de cette

tension. On a ainsi

$$(dY)_2 = bSf\left(\frac{Y}{V}\right)dt.$$

2° La décomposition du carbonate de chaux peut se faire à l'intérieur même des morceaux compactes de calcaire ; mais l'acide carbonique qui tend à se former à l'intérieur de ces morceaux doit, avant de se dégager, traverser les différentes couches déjà plus ou moins décomposées : il peut s'y recombiner avec la chaux, et l'intérieur de la substance se trouve ainsi être le siège d'une foule de réactions qui se passent chacune pour leur compte. Le dégagement définitif et seul mesurable est celui qui se fait à la surface S présentée par le calcaire à l'absorption de la chaleur. C'est celui de l'acide carbonique qui se répand dans le volume V non occupé par le carbonate de chaux. Nous admettrons donc que cette quantité de gaz dégagé (dY) est proportionnelle à la surface S, et nous poserons

$$(dY)_1 = aSdt.$$

Réunissons les deux actions élémentaires ; il vient

$$\frac{dY}{dt} = \frac{(dY)_1 - (dY)_2}{dt} = aS - bSf\left(\frac{Y}{V}\right) = S\left[a - bf\left(\frac{Y}{V}\right)\right].$$

Lorsque l'équilibre sera atteint, on aura $\frac{dY}{dt} = 0$, ou

$$f\left(\frac{Y}{V}\right) = \frac{b}{a}.$$

Ainsi le phénomène *est limité par une tension* $\frac{Y}{V}$ *qui est constante, quels que soient le poids et l'état de division du calcaire employé* : c'est ce que montrent les expériences de M. Debray.

Seulement, toutes choses étant égales d'ailleurs, on

tendra vers la limite d'autant plus vite que l'état de division, c'est-à-dire la surface S correspondant à un même poids, sera plus grand.

15. *Oscillations dans la limite de dissociation pour certains systèmes non homogènes.* — On conçoit en même temps, d'après le raisonnement qui précède, que la limite caractéristique de la dissociation puisse, dans certains cas spéciaux, ne pas être bien nette et même osciller entre certaines valeurs : ces anomalies seront dues au défaut même d'homogénéité du système. Il peut, en effet, se présenter des cas où la combinaison, tout en se faisant en même temps que la décomposition, soit tellement lente que toutes sortes de circonstances accidentelles influent sur elle. C'est ce que tendent à montrer les expériences de M. Naumann sur certains sels hydratés, ainsi que celles de M. Joulin sur les carbonates de manganèse ou d'argent (1).

La loi de la tension-limite, pour les systèmes non homogènes, résume le mieux tout l'ensemble du phénomène; seulement il ne faut pas y voir autre chose que le résultat d'un équilibre qui peut quelquefois subir certaines perturbations. Mais la loi apparaît dans toute sa netteté quand la réaction est nettement réversible, quand la décomposition et la combinaison se font d'une manière suffisamment rapide, quand les produits de la dissociation ne subissent aucune modification chimique ni physique par l'action prolongée de la chaleur.

16. *Acide carbonique et ammoniaque.* — La combinaison partielle de l'acide carbonique et de l'ammoniaque anhydre,

(1) Expériences de M. Naumann : *Bulletin de la Société chimique de Berlin*, année 1874. — Experiences de M. Joulin, *Annales de Chimie et de Physique*, année 1873, t. XXX, p. 276.

étudiée expérimentalement par MM. Naumann et Horstmann [1], est un exemple très net d'un cas de dissociation où les deux éléments entrent en combinaison avec des volumes gazeux différents. On sait, en effet, que 2^{vol} d'acide carbonique s'unissent à 4^{vol} d'ammoniaque. Il n'y a plus alors symétrie d'action entre les deux éléments, suivant que c'est l'un ou l'autre qui est en excès.

La théorie générale présentée ci-dessus (n° 6) exprime mathématiquement cette dissymétrie. On peut admettre que, si p et p' sont les poids des deux gaz pour l'unité de volume, la quantité de composé formé dans l'unité de temps est proportionnelle à pp'^2.

I. Dans le cas particulier qui nous occupe, appelons : p_2 la pression partielle exercée par l'acide carbonique libre; p_3 la pression partielle exercée par l'ammoniaque libre.

Ces pressions sont proportionnelles aux poids p et p' dans l'unité de volume : la quantité de composé formé dans l'unité de temps peut donc, en appelant k' une constante, se représenter par

$$k' p_2 p_3^2.$$

Mais, en même temps que les deux gaz s'unissent, le composé formé se détruit en partie par l'action de la chaleur. La quantité des deux gaz redevenus libres ne dépend que de la chaleur reçue par la masse du composé déjà formé ; comme ce composé est solide, on peut répéter ici ce que nous avons dit à propos de la dissociation du carbonate de chaux (n° 14) : il n'y a pas lieu de se préoccuper des réactions qui se passent, chacune pour leur compte, dans l'intérieur de la masse. Le dégagement définitif et seul mesurable de gaz est celui qui se fait à la surface S. Il

[1] M. HORSTMANN : *Annalen der Chemie und Pharmacie*, 12 mai 1877, t. CLXXXVII.

est donc indépendant de la composition de l'atmosphère ambiante, et, pour une même température, nous pouvons le représenter par une constante k.

Dès lors, l'équilibre, où il se forme autant de composé qu'il s'en détruit, est caractérisé par l'équation suivante,

$$k = k' p_2 p_3^2,$$

ou, en réunissant les constantes en une seule C,

$$p_2 p_3^2 = C.$$

II. Pour pouvoir comparer les résultats de cette formule avec ceux de l'expérience, nous la transformerons en y introduisant la pression P correspondant à l'excès de l'un des gaz, et la pression partielle p_1 exercée par l'ensemble du gaz qui se trouve en moindre quantité et de la quantité équivalente de l'autre gaz; p_1 est ainsi la pression correspondante à la quantité de composé *possible* dans ce mélange gazeux.

Considérons, par exemple, le cas où l'acide carbonique p_2 est en excès par rapport à l'ammoniaque p_3. Comme 1[vol] d'acide carbonique se combine à 2[vol] d'ammoniaque, la quantité de composé *possible* correspond à $p_3 + \frac{1}{2} p_3 = \frac{3}{2} p_3$, et l'acide carbonique en excès par rapport à ce composé possible correspond à $\left(p_2 - \frac{1}{2} p_3\right)$. On a donc

$$p_1 = \frac{3}{2} p_3,$$

$$P = p_2 - \frac{1}{2} p_3.$$

On tire de là

$$p_3 = \frac{2}{3} p_1,$$

$$p_2 = P + \frac{1}{3} p_1.$$

En introduisant ces valeurs dans l'équation obtenue plus haut, on a

$$\frac{4}{9}p_1^2\left(P+\frac{1}{3}p_1\right)=C.$$

Dans le cas où l'ammoniaque serait en excès, on trouverait de même

$$\frac{1}{3}p_1\left(P+\frac{2}{3}p_1\right)^2=C.$$

Dans le cas où les deux gaz sont en proportions équivalentes, on a $P=0$; p_1 devient la tension de vapeur p due à la dissociation du composé solide placé dans le vide, et les deux équations se réduisent à

$$\frac{4}{27}p^3=C.$$

D'après cette valeur de la constante, les équations peuvent s'écrire :

Acide carbonique en excès.. $\frac{4}{9}p_1^2\left(P+\frac{1}{3}p_1\right)=\frac{4}{27}p^3$

Ammoniaque en excès ..... $\frac{1}{3}p_1\left(P+\frac{2}{3}p_1\right)^2=\frac{4}{27}p^3$

Posons maintenant

$$\frac{P}{p}=x,\quad \frac{p_1}{p}=y.$$

Les équations deviennent, toutes réductions faites :

Acide carbonique en excès .... $(3x+y)y^2=1$

Ammoniaque en excès .... $y\left(\frac{3}{2}x+y\right)^2=1$

Ces relations sont indépendantes de la constante C, c'est-

à-dire de la valeur absolue de p : ainsi *la loi qui exprime l'influence exercée par l'excès de l'un des éléments est la même à toute température.*

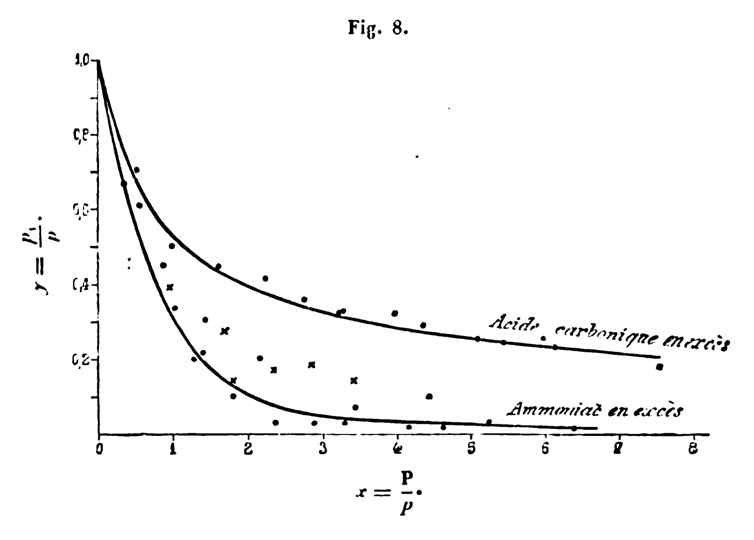
Ces mêmes formules ont été obtenues par M. Horstmann par une méthode toute différente, fondée sur la théorie mécanique de la chaleur (*Annalen der Chemie*, t. CLXXXVII, mai 1877).

Comparons, d'après M. Horstmann, sous forme numérique et sous forme graphique, les résultats de cette théorie avec ceux de l'expérience.

Courbe représentant la comparaison de la théorie et de l'expérience pour l'action de l'ammoniaque et de l'acide carbonique en présence d'un excès de l'un des deux gaz.

Courbe supérieure : acide carbonique en excès.
Courbe inférieure : ammoniaque en excès.

Fig. 8.



Echelles : 10mm pour $x = \frac{P}{p} = 1$.

5mm pour $y = \frac{p_1}{p} =$

Acide carbonique en excès		
	$y = \frac{p_1}{p}$	
$x = \frac{P}{p}$	observé.	calculé.
0,52....	0,71	0,68
0,98....	0,51	0,53
1,59....	0,45	0,43
2,22....	0,42	0,38
2,79....	0,36	0,34
3,28....	0,32	0,31
3,30....	0,33	0,31
3,93....	0,32	0,28
4,37....	0,29	0,27
5,10....	0,26	0,25
5,43....	0,24	0,24
5,99....	0,25	0,23
6,14....	0,23	0,22
7,52....	0,18	0,20

Ammoniac en excès		
	$y = \frac{p_1}{p}$	
$x = \frac{P}{p}$	observé.	calculé.
0,36....	0,67	0,67
0,54....	0,61	0,54
0,86....	0,45	0,36
0,92....	0,39	0,34
1,00....	0,34	0,30
1,24....	0,20	0,20
1,41....	0,22	0,19
1,44....	0,30	0,18
1,68....	0,27	0,14
1,78....	0,10	0,13
2,15....	0,20	0,09
2,33....	0,17	0,07
2,36....	0,03	0,07
2,84....	0,18?	0,05
2,88....	0,03	0,05
3,31....	0,03	0,04
3,43....	0,14?	0,04
3,47....	0,07	0,04
4,15....	0,02	0,03
4,43....	0,10	0,03
4,61....	0,02	0,03
5,24....	0,03	0,03
6,42....	0,02	0,02
6,71....	0,08	0,02

CHAPITRE IV.

TRANSFORMATIONS ALLOTROPIQUES.

On peut étendre aux transformations allotropiques la théorie qui vient d'être établie pour la dissociation. Ici encore, il faut distinguer entre les systèmes homogènes et non homogènes.

§ I. — Transformations allotropiques des systèmes homogènes.

17. Prenons pour exemple la transformation allotropique que paraît éprouver la vapeur d'iode à de très hautes températures et pour laquelle les expériences récentes de MM. Crafts et Meier ont déterminé l'influence de la température et de la pression (*Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, 3 janvier 1881).

La vapeur d'iode a une densité qui diminue progressivement entre 700° et 1500° pour devenir égale à la moitié de la densité 8,786 observée à des températures moins élevées. La transformation inverse que la vapeur subit quand on la refroidit peut être regardée comme la combinaison de deux atomes d'iode ; cette combinaison a lieu avec condensation de moitié. On voit que les conditions sont exactement les mêmes que pour la combinaison d'oxyde de méthyle et d'acide chlorhydrique : il n'y a qu'à reprendre les formules développées plus haut (n° 12), en introduisant comme densité 2δ de la combinaison gazeuse le nombre 8,786 : on arrive ainsi à suivre par le calcul l'influence de la pression sur la limite.

I. On satisfait ici très sensiblement aux indications de l'expérience en prenant la plus simple des formules, telle que l'indique la théorie fondée sur la probabilité de rencontre des molécules (n° 7), c'est-à-dire en supposant la constante β exactement égale à 1.

L'équation générale qui exprime l'influence de la pression sur la limite de la transformation est, d'après ce que nous avons vu pour la réaction de l'oxyde de méthyle sur l'acide chlorhydrique [équation (2) du n° 12]

$$(1) \qquad 1 - \frac{y}{p} = \frac{\left(\frac{y}{p}\right)^{2\beta}}{\left(\frac{y_1}{p_1}\right)^{2\beta}} \frac{(\mathrm{P}d)^{2\beta-1}}{(\mathrm{P}_1 d_1)^{2\beta-1}},$$

P étant la pression, d la densité, $\frac{y}{p}$ la fraction transformée.

De même, la formule qui lie la fraction de la tranformation $\frac{y}{p}$ à la densité d observée pour l'ensemble du système est

$$(2) \qquad \frac{y}{p} = \frac{2\delta}{d} - 1 = \frac{8,786}{d} - 1.$$

Dans le cas particulier où $\beta = 1$, l'équation générale se réduira à :

$$(3) \qquad \frac{1 - \frac{y}{p}}{1 - \frac{y_1}{p_1}} = \frac{\left(\frac{y}{p}\right)^2}{\left(\frac{y_1}{p_1}\right)^2} \frac{Pd}{P_1 d_1}.$$

Appliquons cette équation aux observations de MM. Crafts et Meier (1). Considérons d'abord la tempé-

---

(1) Les densités correspondant à la pression de 1^{atm} ont été déterminées par MM. Crafts et Meier dans une première série d'expériences (*Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, 22 mars 1880, page 691. Ils ont trouvé :

Température.	Rapport de la densité observée à la densité ordinaire 8,786
445°	0,995
830-880, soit 855°	0,92
1020-1050, soit 1035°	0,80
1275°	0,66
1390°	0,60

On en conclut, par interpolation graphique,

			Densité.
Pour 900°	0,89	d'où	7,82
» 1250°	0,67		5,89

M. Troost a trouvé pour densité à 1250° et à la pression de 1^{atm}, 5,7 (*Comptes rendus des séanoes de l'Académie des Sciences*, 5 juillet 1880).

Les densités correspondant à des pressions comprises entre $0^{atm},4$ et $0^{atm},1$ ont été déterminées par MM. Crafts et Meier dans une seconde série d'expériences (*Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, 3 janvier 1881, page 41). Les résultats présentent quelques anomalies par

rature de 1250°; prenons comme unique donnée la densité obtenue à une pression intermédiaire entre les pressions extrêmes de l'expérience, soit 5,54 pour $P = 0^{atm},4$; on en déduit par la formule (2) :

$$\text{Pour } P = 0^{atm},4, \quad d = 5,54, \quad \frac{y_1}{p_1} = 0,586$$

et l'équation (3) devient alors, tous calculs faits,

$$\frac{y}{p} = \frac{1}{\sqrt{1 + 4,780\,P}}.$$

Voici quelles sont, d'après cette formule, les densités auxquelles conduit l'application de l'équation (2) :

Pressions exprimées en atmosphères.	Densité d à 1250°. Théorie.	Expérience.
atm.		
1,0	6,21	5,89
0,4	5,54 (donnée)	5,54
0,3	5,35	5,30
0,2	5,12	5,07
0,1	4,82	4,72

Les différences sont à très peu près de l'ordre de grandeur des erreurs d'expérience.

Pour la température de 900°, voici les résultats du calcul analogue :

Pressions exprimées en atmosphères.	Densité d à 900°. Théorie.	Expérience.
atm		
1,0	8,13	7,8
0,4	7,8 (donnée)	7,8
0,3	7,67	7,4?
0,2	7,47	7,2
0,1	7,05	6,6

rapport à la première série : c'est ainsi qu'à 900° les densités seraient les mêmes à 1^{atm} et à $0^{atm},4$ au lieu de décroître d'une manière continue avec la pression.

II. On peut chercher à rapprocher davantage les résultats de la théorie de ceux de l'expérience en compliquant la formule, c'est-à-dire en supposant la constante β différente de 1. On détermine alors sa valeur en empruntant à l'expérience une donnée de plus, au moyen de l'équation (1). Le calcul se fait absolument comme pour l'action de l'oxyde de méthyle sur l'acide chlorhydrique. Voici les résultats obtenus suivant les données dont on part :

$$\text{Température de } 1250^\circ \left\{\begin{array}{lll} P = 0^{\text{atm}},4, & d = 5,54, & \frac{y}{p} = 0,586 \\ P_1 = 0,1; & d_1 = 4,72; & \frac{y_1}{p_1} = 0,861 \end{array}\right\} \text{ d'où } \beta = 1,135.$$

$$\text{Température de } 900^\circ \left\{\begin{array}{lll} P = 0,4, & d = 7,8, & \frac{y}{p} = 0,126 \\ P_1 = 0,1; & d_1 = 6,6; & \frac{y_1}{p_1} = 0,331 \end{array}\right\} \text{ d'où } \beta = 1,549.$$

$$\text{Température de } 1250^\circ \left\{\begin{array}{lll} P = 1,0, & d = 5,89, & \frac{y}{p} = 0,492 \\ P_1 = 0,1; & d_1 = 4,72; & \frac{y_1}{p_1} = 0,861 \end{array}\right\} \text{ d'où } \beta = 0,972.$$

$$\text{Température de } 900^\circ \left\{\begin{array}{lll} P = 1,0, & d = 7,73, & \frac{y}{p} = 0,137 \\ P_1 = 0,1; & d_1 = 6,60; & \frac{y_1}{p_1} = 0,331 \end{array}\right\} \text{ d'où } \beta = 0,860.$$

On voit que la constante β, quelles que soient les données dont on parte, est peu différente de l'unité.

La constante étant ainsi déterminée pour une température donnée, on peut, en suivant la marche indiquée, calculer la fraction de transformation à une pression quelconque. Voici les résultats obtenus pour la température de 1250° en prenant $\beta = 1,135$:

Pressions exprimées en atmosphères.	Fraction de transformation, $\frac{y}{p}$ à 1250°. Théorie ($\beta = 1,135$).	Expérience.	Densité d. Théorie.	Expérience.
0,4	0,586 (donnée)	0,586	5,54 (donnée)	5,54
0,3	0,653	0,658	5,32	5,30
0,2	0,741	0,733	5,05	5,07
0,1	0,861 (donnée)	0,861	4,72 (donnée)	4,72

§ II. — Transformations allotropiques des systèmes non homogènes.

18. J'ai déjà montré en détail en 1872, à propos de la transformation allotropique du phosphore, comment on peut étendre aux phénomènes de ce genre la théorie de la dissociation (*Annales de Chimie et de Physique*, année 1872, t. XXVII, p. 289). Je crois que, malgré les nouvelles expériences faites sur ce sujet, cette théorie peut encore être admise sans modification. Quelques remarques seulement me paraissent nécessaires.

I. MM. Troost et Hautefeuille (¹), dont les expériences ont confirmé les miennes, ont opéré dans des con-

(¹) Mes expériences sur la transformation allotropique du phosphore ont fait l'objet d'un Mémoire dans les *Annales de Chimie et de Physique*, t. XXIV, p. 129, année 1871. Une première Note avait été insérée dans le *Bulletin de la Société chimique de Paris*, séance du 13 juillet 1867, p. 71-74, avant les expériences de MM. Troost et Hautefeuille sur l'acide cyanique et le paracyanogene (*Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, 1er et 2e semestre 1868). En juillet 1867, la comparaison que j'ai formulee entre la dissociation et les transformations allotropiques etait donc une idée absolument neuve.

MM. Troost et Hautefeuille ont repris, en 1873, l'étude expérimentale de la transformation du phosphore (*Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, 13 et 27 janvier 1873; *Annales de Chimie et de Physique*, année 1874, t. II, p. 155). Ils ont trouvé, pour la limite de la transformation à 440°, le nombre 3gr,7 par litre : j'avais donné de 3gr,6 à 3gr,7. A 350°, ils ont trouvé 1gr,4; en interprétant certaines expériences de M. Hittorf, j'avais annoncé 1gr,2.

ditions telles, que le phosphore rouge fut produit à la fois par du phosphore ordinaire liquide et par du phosphore ordinaire en vapeur. Ils ajoutent à ce sujet : « Cette double origine du phosphore rouge complique les expériences faites avec un poids de phosphore supérieur à celui qui est susceptible de se vaporiser dans une enceinte donnée; elle ne permet de formuler aucune hypothèse qui puisse rendre compte d'une manière générale de la vitesse avec laquelle se produit la transformation du phosphore, lorsqu'il existe en même temps dans l'enceinte à l'état liquide et en vapeur. » (*Annales de Chimie et de Physique*, année 1874, 5e série, t. II, p. 147). Cette objection, quelle qu'en soit la valeur, ne s'applique pas aux expériences qui ont fait l'objet de mes calculs théoriques, car, dans toutes, la totalité du phosphore ordinaire était à l'état de vapeur au lieu d'être en partie à l'état liquide.

II. M. Moutier, dans des travaux théoriques sur les tensions de vapeur, a insisté sur ce qu'un même corps pris à l'état solide ou à l'état liquide doit émettre des vapeurs dont les tensions sont différentes (*Annales de Chimie et de Physique*, année 1874, 5e série, t. I, p. 343; *Revue scientifique*, 2 octobre 1880). Il paraît admettre que le phosphore rouge se vaporise. Suivant moi, cette hypothèse que le phosphore rouge se vaporise ne peut être admise qu'à la condition que les deux phénomènes, l'un physique de vaporisation, l'autre chimique de transformation, soient absolument concomitants. En effet, le phosphore rouge, autant qu'on peut le constater par l'expérience, ne se vaporise pas, au moins en restant à l'état de phosphore rouge : il se transforme. La vapeur qu'il donne ne se produit qu'avec une excessive lenteur; cette vapeur est identique à celle que donne le phosphore ordinaire, car, soumise à un refroidissement brusque, elle ne donne que du phosphore ordinaire. Enfin j'ai montré qu'elle a la même densité que

celle du phosphore ordinaire (*Annales de Chimie et de Physique*, année 1871, t. XXIV, § IV).

III. Le phosphore rouge, chauffé à une température constante, présente la singulière particularité de donner d'abord une tension de vapeur maximum instable, qui peu à peu décroît jusqu'à une limite définitive, égale à celle qu'on obtient directement en partant du phosphore ordinaire. Ce fait, que j'ai établi pour la température de 440°, a été constaté pour d'autres températures par MM. Troost et Hautefeuille. Ils le rattachent à ce que les diverses variétés de phosphore rouge retiennent, d'après eux, d'autant plus de chaleur latente qu'elles ont été préparées à plus basse température [1]. Malgré ce nouveau point de vue, les faits, sur lesquels tout le monde est d'accord, me semblent corroborer l'interprétation que j'avais donnée, en 1871, de ce maximum instable. Le maximum d'abord atteint en chauffant du phosphore rouge correspondrait à un équilibre définitif s'il n'était rendu instable par une circonstance spéciale, par un changement d'état des surfaces. Le phosphore ordinaire, se condensant entre les particules de phosphore rouge et se changeant lui-même en cet état allotropique, cimente ces particules entre elles. Le phosphore rouge, ainsi aggloméré, se prête moins facilement tant à l'absorption de la chaleur qu'à l'émission du phosphore ordinaire. Les circontances propres à constituer un équilibre mobile ayant changé, la limite change également; elle devient à peu près la même que dans le cas où l'on part du phosphore ordinaire et où le phosphore rouge formé est tout de suite extrêmement compacte.

---

[1] Pour éliminer l'influence de la température à laquelle a été préparé le phosphore rouge, il suffirait de partir de phosphore rouge obtenu lui-même à 440°. Or, en recueillant le résidu d'une transformation partielle à 440° et en le chauffant de nouveau pendant huit heures à cette température, j'ai obtenu les mêmes nombres qu'en partant du phosphore rouge purifié du commerce (*Annales de Chimie et de Physique*, 4e série, t. XXIV, p. 152-153).

Cette explication me semble démontrée tout d'abord par le changement d'aspect de la matière, passant de l'état de poudre mobile à celui de masse compacte. En outre, mes expériences ont fait voir que la limite provisoire, d'abord produite, n'augmente pas indéfiniment avec la quantité de matière employée, mais elle s'établit d'autant plus vite qu'on part de quantités plus grandes ; c'est qu'elle tient à la transformation du phosphore ordinaire d'abord produit en phosphore rouge, et le phosphore ordinaire atteint une tension donnée d'autant plus vite qu'on part de masses plus grandes.

CHAPITRE V.

THÉORIE DE LA DISSOCIATION, D'APRÈS MM. GULDBERG ET WAAGE.

19. La théorie de la dissociation, dont nous venons de présenter différentes applications, avait été publiée, la même comme principe, dès 1871 (M. G. Lemoine, *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, 23 octobre 1871). En 1879, MM. Guldberg et Waage en ont proposé une autre (*Journal für pracktische Chemie*, 17 mars 1879, page 69) ; elle diffère de la nôtre par la manière dont est évaluée la vitesse de décomposition. Il nous paraît utile de faire connaître textuellement cette nouvelle théorie, surtout au point de vue de ses résultats numériques.

20. *Principes généraux.* — « La loi de l'action des masses dans les transformations chimiques peut s'exprimer comme il suit (1) :

» *Lorsque deux corps* A *et* B *se transforment en deux nouveaux corps* A′ *et* B′, *la force chimique avec laquelle* A

(1) Cette loi avait été énoncée par MM. Guldberg et Waage, dès 1867, dans un Mémoire publié en français à Christiania (chez Brøgger et Christie), comme programme de l'Université, et intitulé : *Études sur les affinités chimiques*.

et B *réagissent l'un sur l'autre est mesurée par la quantité des deux nouveaux corps* A' *et* B' *qui se forme dans l'unité de temps.*

» Nous appelons *masse active* d'un corps la quantité avec laquelle ce corps entre dans l'unité de volume du milieu où se produit la transformation chimique.

» ... Quand dans une transformation A et B se changent en A' et B' et que, inversement, A' et B' se changent en A et B, il se produit un équilibre quand la *force chimique* entre A et B est égale à la force chimique entre A' et B'.

» Si l'on désigne les masses actives de A' et B' par p' et q' et leur *coefficient d'affinité* par k', la force chimique qui agit entre A' et B' sera exprimée par $k'p'q'$. Cette formule représente les quantités de A' et B' qui, dans l'unité de temps, sont changées en A et B. La condition de l'équilibre est donc exprimée par l'équation

$$kpq = k'p'q'.$$

» ... On peut étendre encore davantage ces considérations de manière à les employer pour toutes les réactions, indépendamment du nombre de corps qui y interviennent.

» Supposons, par exemple, que la formation du nouveau composé résulte de la rencontre de trois corps différents A, B, C; soit (p, q, r) le nombre des molécules de ces corps contenues dans l'unité de volume; soient a, b, c les coefficients propres à ces différents corps; la vitesse de la réaction s'exprimera par

$$\varphi\, ap.\, bq.\, cr$$

ou $kpqr$, en réunissant tous les coefficients en un seul.

» Supposons que l'on ait une combinaison d'addition correspondant à la formule $\alpha A + \beta B + \gamma C$ et formée de α molécules de A, de β molécules de B et de γ molécules de

C : la vitesse de la réaction prendra l'expression

$$\varphi . ap . ap \ldots bq . bq \ldots cr . cr \ldots$$
$$= \varphi . a^\alpha p^\alpha . b^\beta q^\beta . c^\gamma r^\gamma$$

ou, en réunissant tous les coefficients en un seul,

$$k . p^\alpha q^\beta r^\gamma,$$

» Le coefficient de vitesse, aussi bien que les coefficients a, b, c qui dépendent de la nature des corps, doivent être regardés comme variant avec la température : l'expérience seule peut déterminer leurs relations avec elle.

» 21. *Dissociation d'un corps solide donnant par sa décomposition un corps gazeux.* — I. Représentons-nous un corps solide qui peut être considéré comme une combinaison ayant pour formule $\alpha A + \beta B + \gamma C$ et qui, par la dissociation, se divise en α molécules de A, β molécules de B et γ molécules de C. Soit

$$\alpha + \beta + \gamma = n.$$

» Le composé se trouvera ainsi scindé en n molécules.

» Soient p, q, r les quantités des différents éléments (exprimées en volumes gazeux) : la vitesse avec laquelle progresse la formation du composé solide sera

$$\varphi . (ap)^\alpha . (bq)^\beta . (cr)^\gamma$$

ou, en réunissant tous les coefficients dans une seule constante k,

$$k . p^\alpha q^\beta r^\gamma .$$

» La vitesse ψ avec laquelle se poursuit la dissociation est toujours la même pour une même température, puisque la masse active du corps solide peut être regardée comme constante. Dans l'état d'équilibre, la vitesse avec laquelle la décomposition se poursuit doit être égale à la vitesse

avec laquelle progresse la formation du corps solide, et l'on devra poser ainsi

$$k p^{\alpha} q^{\beta} r^{\gamma} = \psi.$$

» Remarquons que k aussi bien que ψ sont des fonctions de la température; on pourra écrire

$$p^{\alpha} q^{\beta} r^{\gamma} = f(t). \tag{1}$$

» Admettons que les gaz suivent les lois de Mariotte et de Gay-Lussac et remarquons que les molécules des différents corps simples exercent pour un même volume des pressions égales; on pourra considérer la pression gazeuse totale π comme proportionnelle à la somme de toutes les molécules, et l'on a ainsi

$$\pi = h(p + q + r),$$

où h désigne une grandeur qui dépend de la température.

» D'après la composition du corps, on a

$$\frac{p}{\alpha} = \frac{q}{\beta} = \frac{r}{\gamma} = \frac{p + q + r}{n}.$$

» On en déduit

$$\left\{\begin{aligned} p &= \frac{\alpha}{n}\frac{\pi}{h}, \\ q &= \frac{\beta}{n}\frac{\pi}{h}, \\ r &= \frac{\gamma}{n}\frac{\pi}{h}. \end{aligned}\right. \tag{2}$$

» Si l'on introduit ces valeurs dans l'équation (1) et si l'on fait passer tous les coefficients dans le second membre, on peut écrire

$$\pi^{n} = \mathrm{F}(t). \tag{3}$$

» La conclusion est donc que *la pression des éléments gazeux est une fonction de la température.*

» II... Considérons maintenant le cas général où la dissociation d'un corps solide a lieu dans un espace où se trouvent déjà des quantités données des corps gazeux A, B, C. Au moment de l'équilibre, les masses actives des corps gazeux seront égales à la somme des masses gazeuses introduites primitivement et de celles qu'aura fournies la dissosociation. Soient p', q' et r' les masses actives dans l'état d'équilibre; on a, d'après l'équation (1),

$$p'^{\alpha} q'^{\beta} r'^{\gamma} = f(t).$$

» En divisant par l'équation (1), on obtient

$$(4) \qquad \left(\frac{p'}{p}\right)^{\alpha} \left(\frac{q'}{q}\right)^{\beta} \left(\frac{r'}{r}\right)^{\gamma} = 1.$$

» Pour rendre plus commode l'application de cette équation, il faut y introduire la pression au lieu de la masse. Nous admettrons encore que, à l'origine de l'expérience, il y a en présence les quantités p_0 et q_0 des corps A et B, tandis qu'il n'y a pas alors la moindre quantité du corps C en liberté. La pression π_0 exercée par p_0 et q_0 réunis est

$$\pi_0 = h(p_0 + q_0).$$

» La pression π' qui règne au moment de l'équilibre, se composant des effets réunis des différentes pressions des corps gazeux A, B et C, est

$$\pi' = h(p' + q' + r').$$

» Maintenant on a

$$\frac{p' - p_0}{\alpha} = \frac{q' - q_0}{\beta} = \frac{r'}{\gamma}$$
$$= \frac{p' + q' + r' - (p_0 + q_0)}{n} = \frac{\pi' - \pi_0}{nh}.$$

» Posons en outre $\frac{p_0}{q_0} = \varepsilon$; on aura

$$\pi_0 = h q_0 (1 + \varepsilon)$$

et

$$q_0 = \frac{\pi_0}{(1 + \varepsilon) h},$$

$$p_0 = \frac{\varepsilon \pi_0}{(1 + \varepsilon) h}.$$

» On en déduit

$$p' = \frac{\varepsilon}{1 + \varepsilon} \frac{\pi_0}{h} + \frac{\alpha}{n} \frac{\pi' - \pi_0}{h},$$

$$q' = \frac{\varepsilon}{1 + \varepsilon} \frac{\pi_0}{h} + \frac{\beta}{n} \frac{\pi' - \pi_0}{h},$$

$$r' = \frac{\gamma}{n} \frac{\pi' - \pi_0}{h}.$$

» Introduisons dans l'équation (4) ces valeurs que nous venons de trouver et en même temps celles de p, q, r données par l'équation (2); on obtient

$$\left(\frac{\varepsilon}{1 + \varepsilon} \frac{n}{\alpha} \frac{\pi_0}{\pi} + \frac{\pi' - \pi_0}{\pi}\right)^\alpha \left(\frac{1}{1 + \varepsilon} \frac{n}{\beta} \frac{\pi_0}{\pi} + \frac{\pi' - \pi_0}{\pi}\right)^\beta \left(\frac{\pi' - \pi_0}{\pi}\right)^\gamma = 1.$$

» III. Le carbamate d'ammoniaque offre un exemple pour appliquer cette équation; il se décompose par la dissociation en une molécule d'acide carbonique et en deux molécules d'ammoniaque.

» Si l'acide carbonique est en excès, on doit poser :

$\mathbf{A} = 0$, $\mathbf{B} =$ acide carbonique, $\mathbf{C} =$ ammoniaque,
$\alpha = 0$, $\beta = 1$, $\gamma = 2$.

» En outre, on a $\varepsilon = 0$, et, comme $n = 3$, il vient

$$\left(3 \frac{\pi_0}{\pi} + \frac{\pi' - \pi_0}{\pi}\right) \left(\frac{\pi' - \pi_0}{\pi}\right)^2 = 1.$$

» Si, au contraire, l'ammoniaque est en excès, on aura

$$\left(\frac{3}{2}\frac{\pi_0}{\pi}+\frac{\pi'-\pi_0}{\pi}\right)^2\left(\frac{\pi'-\pi_0}{\pi}\right)=1.$$

» Ces mêmes équations ont été données par M. Hortsmann et sont confirmées par ses expériences ([1]).

22. *Dissociation d'un gaz donnant par sa décomposition des produits gazeux.* — « Prenons un gaz M que l'on peut considérer comme une combinaison $\alpha A + \beta B + \gamma C$; la dissociation transformera une molécule de M en α molécules de A, β molécules de B et γ molécules de C. Soit maintenant $\alpha + \beta + \gamma = n$; une molécule de la combinaison se divise en n molécules des éléments. Appelons p, q et r les quantités des différents éléments dans l'unité de volume : la vitesse avec laquelle avance la formation de la combinaison sera (de même qu'au numéro précédent), exprimée par

$$k.p^\alpha q^\beta r^\gamma.$$

» Représentons-nous d'abord un cas spécial, en admettant que la dissociation vient à l'instant de se produire complètement ([2]), ce qui peut être réalisé pour les différentes températures par l'emploi de pressions suffisamment faibles. Dans ce cas, il est indifférent que la combinaison M soit solide ou gazeuse, et l'équation précédente peut être ici encore appliquée. Pour pouvoir expliquer suffisamment l'état d'équilibre dans ce cas, où il s'est produit une dissociation complète, nous imaginerons que dans l'unité de temps il se forme toujours une certaine quantité de combinaison aux dépens des éléments, mais qu'aussitôt, dans

---

([1]) Voir plus haut dans le présent Mémoire, n° 16.

([2]) « Il va de soi que ce cas est un cas limite. Si l'on dépasse cette limite, les particules suivront les lois ordinaires qui régissent les mélanges des gaz. » (Note de MM. Guldberg et Waage.)

le même temps, cette même quantité est détruite par la dissociation en redonnant les éléments. Cette quantité peut être regardée comme une fonction de la température, et si nous la désignons par $F(t)$, l'équation pourra s'écrire

$$k.p^\alpha q^\beta r^\gamma = k' F(t).$$

» Considérons maintenant le cas général où, à côté des quantités p, q et r des éléments dissociés, il se trouve encore la quantité P de la combinaison toute formée; on devra, d'après cela, poser la masse active de la combinaison toute formée au moment de l'équilibre égale à $P + F(t)$. La vitesse avec laquelle la dissociation progresse ([1]) doit donc s'exprimer par

$$k'[P + F(t)]$$

et l'équation de l'équilibre devient

$$k.p^\alpha q^\beta r^\gamma = k'[P + F(t)]$$

ou, si l'on pose $\varphi = \frac{k'}{k}$,

$$(1) \qquad p^\alpha q^\beta r^\gamma = \varphi[P + F(t)].$$

» Si la combinaison qui se forme est solide, la masse active P peut être regardée comme constante : alors, le second membre de l'équation est une fonction de la température seule, ce qui la rend identique à l'équation (1) du n° 21. Si, au contraire, la combinaison toute formée est gazeuse, P désigne la quantité de la combinaison qui n'est pas encore dissociée, et P se trouve ainsi proportionnel à la pression partielle de ce résidu.

I. *Cas où l'on part de la combinaison toute formée* — » Admettons qu'après l'équilibre P soit la quantité ([2]) de

([1]) Cette expression de la vitesse de la décomposition et le mode d'introduction de deux quantités différentes P et $F(t)$ nous paraissent très discutables.

([2]) Ces quantités P et P' sont les volumes des gaz.

combinaison toute formée et π sa pression partielle. Nous considérons les éléments dissociés comme un mélange gazeux dont la quantité, exprimée dans la même unité, est P', tandis que sa pression partielle est π'. Nous avons alors

$$\frac{p}{\alpha} = \frac{q}{\beta} = \frac{r}{\gamma} = \frac{p+q+r}{n} = P',$$

$$\pi = hP,$$

$$\pi' = h(p+q+r) = hnP'.$$

» Remplaçons les grandeurs p, q, r et P par ces valeurs dans l'équation (1), afin de passer des quantités aux pressions partielles, et réunissons en un seul coefficient C les différents coefficients, qu'ils dépendent ou non de la température :

$$\pi'^n = C\varphi\,[\pi + hF(t)].$$

» Pour abréger, nous pouvons écrire cette équation :

(2) $$\pi'^n = \psi(\pi + l),$$

où ψ et l sont, d'après ce qu'on vient de dire, variables avec la température. Si l'on pose dans cette équation $\pi = 0$, on obtient le cas limite où la dissociation arrive à être complète.

» ... Si l'on appelle z le degré de dissociation ou la quantité dissociée par rapport à la quantité primitive, on a

$$z = \frac{P'}{P + P'} = \frac{\pi'}{n\pi + \pi'}.$$

» Si, en outre, on représente la pression totale par S, on a

$$\pi + \pi' = S.$$

» De ces équations on déduit

$$z = \frac{\pi'}{nS - (n-1)\pi'},$$

$$\pi' = \frac{nz}{1 + (n-1)z} S.$$

» Enfin appelons d la densité physique de la combinaison, d' la densité du mélange des éléments et D la densité du mélange gazeux total ; on a

$$d : \frac{P}{\pi} = d' : \frac{P'}{\pi} = D : \frac{P + P'}{\pi + \pi'};$$

on en tire

$$d = nd' = D\frac{P + nP'}{P + P'} = D[1 + (n - 1)z],$$

$$z = \frac{1}{n - 1}\left(\frac{d}{D} - 1\right),$$

$$\pi' = \frac{n}{n - 1}\left(1 - \frac{D}{d}\right)S.$$

» Appliquons ces formules à la dissociation de l'acide hypo-azotique, en nous reportant aux différentes expériences faites sur ce sujet (1).

» L'acide hypo-azotique se scinde par la dissociation en deux molécules semblables ; on a donc ici $n = 2$, et l'équation (2) prend la forme $\pi'^2 = \psi(\pi + l)$.

» Substituons à π sa valeur, $\pi = S - \pi'$; il vient

$$\pi' = -\frac{\psi}{2} + \sqrt{\psi\left(S + l + \frac{\psi}{4}\right)}. \text{ »}$$

MM. Guldberg et Waage montrent que les calculs faits en partant de cette formule coïncident sensiblement avec les résultats de l'expérience.

II. *Cas où l'un des éléments est en excès.* — « Admet-

(1) MM. Henri Sainte-Claire Deville et Troost, *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, année 1867, 1er semestre, p. 237 ; M. Naumann, *Bulletin de la Société chimique de Berlin*, t. X, p. 2045 ; MM. Guldberg et Waage y ajoutent deux déterminations qui leur sont propres. Nous croyons devoir rappeler que, d'après MM. H. Sainte-Claire Deville et Troost, les variations de la densité de vapeur de l'acide hypo-azotique avec la température proviendraient des variations physiques de la dilatation, tenant à ce que cette vapeur n'est pas un gaz parfait.

tons que le corps A soit en excès; soient p_0 sa quantité et π_0 sa pression partielle; on a

$$\pi_0 = h p_0.$$

» L'équation peut alors s'écrire

$$(p_0 + p)^\alpha q^\beta r^\gamma = \varphi\,[\mathrm{P} + \mathrm{F}(t)].$$

» Introduisons la pression au lieu des quantités de gaz en mettant pour p, q, r et P les valeurs trouvées pour le cas précédent, on obtient

$$(3) \qquad \left(\frac{n}{\alpha}\pi_0 + \pi'\right)^\alpha \pi'^{\beta+\gamma} = \psi\,(\pi + t).$$

» La pression totale du mélange est

$$\mathrm{S} = \pi_0 + \pi' + \pi.$$

» Pour appliquer ces formules, nous considérerons la dissociation de l'acide iodhydrique, pour laquelle on dispose des expériences faites par M. G. Lemoine (*Annales de Chimie et de Physique*, 5ᵉ série, t. XII, p. 145).

» Comme 2 volumes d'acide iodhydrique donnent par leur décomposition 1 volume d'iode et 1 volume d'hydrogène, la densité ne subit aucun changement et, en conséquence, on doit poser dans nos équations

$$n = 1,$$
$$\alpha = \beta = \tfrac{1}{2}.$$

» L'acide iodhydrique étant formé de deux éléments seulement, γ disparaît dans les équations.

» 1° Si aucun des éléments n'est en excès, il faut appliquer l'équation (2), qui alors prend la forme suivante :

$$\pi' = \psi\,(\pi + t).$$

» Si l'on introduit ici la pression totale S, on obtient la

fraction de dissociation

$$z = \frac{\pi'}{S} = \frac{\psi}{1+\psi}\left(1 + \frac{l}{S}\right).$$

» M. Lemoine a fait pour la température de 440° une série d'expériences sous différentes pressions : nous en concluons

$$l = 0^{\text{atm}},05,$$
$$\psi = 0,316.$$

» La formule qui donne le degré de dissociation devient ainsi

$$z = 0,24\left(1 + \frac{0,05}{S}\right).$$

Pression S en atmosphères.	Degré de dissociation observé.	Degré de dissociation calculé.
4,5	0,24	0,242
2,3	0,255	0,246
1,0	0,26	0,252
0,5	0,25	0,264
0,2	0,29	0,300

» Supposons maintenant que l'hydrogène soit en excès et qu'à l'origine il n'y ait en présence que de l'iode et de l'hydrogène libres; comme, avec ces deux corps, la pression ne change pas pendant la dissociation, il est évident que la pression particulière π_1, qu'il faut attribuer à l'hydrogène seul, doit s'écrire

$$\pi_1 = \pi_0 + \tfrac{1}{2}(\pi' + \pi).$$

» La pression propre à l'iode seul sera $(\frac{1}{2}\pi' + \pi)$. Il suit de là que le rapport entre la quantité d'iode et la quantité d'hydrogène, que nous désignons par ε, sera

$$\varepsilon = \frac{\frac{1}{2}(\pi' + \pi)}{\pi_1} = \frac{\pi_1 - \pi_0}{\pi_1}.$$

» Au moment de l'équilibre, la pression exercée par la quantité d'hydrogène libre sera

$$\pi_0 + \tfrac{1}{2}\pi'.$$

» Désignons par x le rapport entre la quantité d'hydrogène libre et la quantité d'hydrogène total. On aura

$$x = \frac{\pi_0 + \frac{1}{2}\pi'}{\pi_1} = 1 - \frac{1}{2}\frac{\pi}{\pi_1}.$$

» Si l'on suppose que la pression π_1 exercée par l'hydrogène seul et le rapport ε soient des données de l'expérience, on pourra calculer le rapport x. Nous avons en effet

$$\pi_0 = 2\pi_1 - S,$$
$$\pi' = S - \pi_0 - \pi = 2(S - \pi_1) - \pi.$$

» Introduisons ces valeurs dans l'équation (3); nous obtenons

$$(2\pi_1 - \pi)^{\frac{1}{2}}[2(S - \pi_1) - \pi]^{\frac{1}{2}} = \psi(\pi + l).$$

» Divisons cette équation par π_1 et remarquons que

$$\varepsilon = \frac{S - \pi_1}{\pi_1}$$

et

$$\frac{\pi}{\pi_1} = 2(1 - x).$$

» On obtient, par la substitution de ces valeurs, une équation du second degré qui permet de déterminer x. Posons encore, pour abréger,

$$c = \frac{\varepsilon - 1 + \psi^2\left(2 + \frac{l}{\pi_1}\right)}{2(1 - \psi^2)}$$
$$f = \frac{\psi^2}{4(1 - \psi^2)}\left(2 + \frac{l}{\pi_1}\right)^2;$$

on aura

$$x = -c + \sqrt{c^2 - f}.$$

» C'est à l'aide de cette formule qu'ont été calculés les nombres suivants :

Pression π_1 exercée par l'hydrogène seul en atmosphères.	Rapport ε entre les nombres d'équivalents d'iode et d'hydrogène.	Rapport x entre l'hydrogène libre et l'hydrogène total.	
		Expérience.	Théorie.
atm 2,20.........	1,000	0,240	0,242
2,33..........	0,784	0,350	0,345
2,33..........	0,527	0,547	0,519
2,31.........	0,258	0,774	0,751

CHAPITRE VI.

COMPARAISON DES DIVERSES THÉORIES DE LA DISSOCIATION FONDÉES SUR L'ÉTUDE DE LA VITESSE DES RÉACTIONS.

23. Les théories que nous venons d'appliquer comparativement aux phénomènes de dissociation sont fondées sur les principes que j'avais émis et développés par le calcul dès 1871 ([1]). On y évalue la vitesse de chacune des deux actions élémentaires inverses qui s'exercent simultanément et finissent par s'équilibrer.

La comparaison des diverses théories doit se faire surtout pour les systèmes homogènes, qui méritent de fixer plus spécialement l'attention et qui soulèvent certaines difficultés particulières.

I. L'idée la plus simple est celle que j'avais développée en 1871. Elle consiste à admettre : pour la quantité décomposée, une simple proportionnalité au poids P de la combinaison existant à l'instant considéré; pour la quantité combinée, une simple proportionnalité aux poids p et p' des deux éléments actuellement à l'état de liberté. Si dy est la quantité de composé définitivement dissocié pendant le

([1]) *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, 23 octobre 1871; *Annales de Chimie et de Physique*, année 1872, t. XXVII, p. 289.

temps dt, on aurait ainsi, en désignant par a et b deux constantes :

$$\frac{dy}{dt} = aP - bpp'.$$

Cette simple loi de proportionnalité bpp' pour la vitesse des combinaisons est précisément celle à laquelle nous sommes arrivés par un raisonnement plus rigoureux, en calculant la probabilité de rencontre de deux atomes gazeux hétérogènes (*voir* n° 7) : mais ce calcul suppose que la pression est très faible, c'est-à-dire que l'action chimique ne s'exerce qu'à une distance très petite par rapport à l'intervalle moléculaire.

L'examen approfondi de la question montre donc, non seulement que cette loi n'est qu'une première approximation, mais encore qu'il faut dans les systèmes gazeux séparer, suivant la valeur de la pression, deux cas très distincts auxquels peuvent se rapporter des lois différentes : à de fortes pressions, chaque atome trouve dans son voisinage un atome antagoniste assez rapproché de lui pour qu'ils tendent immédiatement à se combiner ; à de faibles pressions, il faut au contraire que la diffusion les fasse se rapprocher pour que la combinaison ait lieu, et c'est alors seulement que la loi de proportionnalité, tout en n'étant qu'approchée, devient nécessaire.

En fait, la théorie réduite à cette loi simple interprète numériquement d'une manière très suffisante l'action de masse, c'est-à-dire l'influence exercée par l'excès de l'un des éléments dans la dissociation. Elle suffit aussi, ou à très peu près, pour rendre compte de l'influence de la pression dans le cas de l'oxyde de méthyle agissant sur l'acide chlorhydrique et dans le cas de la transformation allotropique de la vapeur d'iode à de très hautes températures (n°s 12 et 17).

Cependant, il résulte de ces considérations mêmes que, dans la généralité des cas, on se trouve forcé d'abandonner

la formule simple que nous venons de rappeler : il faut, pour être d'accord avec l'expérience, prendre pour l'un des deux termes une fonction plus compliquée que la loi de proportionnalité.

II. J'ai pour ma part satisfait aux exigences ainsi imposées à la fois par les indications de la théorie et par les enseignements de l'expérience en faisant porter la complication sur la loi de la combinaison. Je choisis la forme exponentielle non seulement parce qu'elle facilite les calculs, mais encore parce qu'elle est indiquée par diverses expériences, notamment par celles de M. Schlœsing (nº 13). On arrive ainsi pour la dissociation à une équation de la forme

$$\frac{dy}{dt} = a\mathrm{P} - bp^{\beta}p'^{\beta}.$$

Cette formule représente le plus souvent les résultats de l'expérience dans toute l'étendue des pressions employées. Elle peut cependant n'y satisfaire que jusqu'à une certaine limite, mais alors il faudrait, d'après ce que nous avons vu pour les pressions plus faibles, reprendre la loi de simple proportionnalité, c'est-à-dire supposer β égal à 1. Pour les pressions plus fortes, si l'on admet les idées développées par M. Moutier, et qui seront résumées dans la seconde Partie (nº 41), il faudrait prendre $\beta = 0,5$, c'est-à-dire qu'alors la dissociation serait indépendante de la pression.

Nous avons trouvé que cette formule concorde sensiblement avec l'expérience en prenant les valeurs suivantes de β :

Oxyde de méthyle et acide chlorhydrique (nº 12)		$\beta = 1,22$ (ou même 1,00)
Vapeur d'iode chauffée entre 440° et 1500° (nº 17)		$\beta = 1,00$ environ
Acide iodhydrique (nº 11) entre $4^{atm},5$ et $0^{atm},26$	à la température de 350°.	$\beta = 0,8$
	à la température de 440°.	$\beta = 0,553$ (ou 0,6)

Cette diminution de la valeur de β pour l'acide iodhydrique, dans une même série de pressions, quand la température augmente, s'accorde avec l'examen des circonstances qui influent sur la probabilité de rencontre des atomes (n° 7).

Enfin, il faut prendre :

Pour le bicarbonate de chaux (n° 13) ..... $\beta = 0,38$

L'écart considérable entre ce dernier nombre et les précédents s'explique naturellement, puisqu'il s'agit d'un système complètement liquide où les molécules n'ont plus du tout la mobilité et l'éloignement caractéristiques des systèmes gazeux.

III. MM. Guldberg et Waage ont, en 1879, pris un autre parti. Au lieu de compliquer la loi de combinaison, ils ont compliqué la loi de décomposition. D'après eux, dans un système gazeux, la quantité décomposée dans un temps donné ne serait pas exactement proportionnelle au poids P de combinaison existant à l'instant considéré; à l'aide de considérations suivant moi très discutables, ils la représentent par $(\alpha + aP)$, α étant une nouvelle constante. L'équation de la dissociation prend ainsi la forme

$$\frac{dy}{dt} = (\alpha + aP) - bpp'.$$

Grâce à cette introduction d'une constante supplémentaire, on satisfait aux résultats de l'expérience pour l'acide iodhydrique. Le calcul n'a pas été fait pour l'action de l'oxyde de méthyle sur l'acide chlorhydrique.

Cette théorie ne nous paraît pas établie sur des bases suffisamment rationnelles : nous considérons donc les formules données par MM. Guldberg et Waage, dans le cas des systèmes homogènes, comme étant des formules surtout empiriques.

IV. En résumé, et malgré ces discussions, les théories

en présence concordent d'une manière suffisante avec l'expérience. L'accord est surtout remarquable pour les déterminations relatives à l'action de masse, c'est-à-dire à l'influence exercée par l'excès de l'un des éléments. Il se trouve que, quelle que soit la théorie adoptée et même avec la plus simple de toutes, fondée sur la loi de proportionnalité, l'écart entre le calcul et l'observation ne dépasse guère l'erreur possible des expériences. On sait qu'on arrive également aux mêmes résultats malgré certaines divergences de principes dans plusieurs théories physiques, en Optique par exemple. Nous retrouverons des coïncidences analogues dans la seconde partie, pour les calculs fondés sur la théorie mécanique de la chaleur.

De quelque côté qu'on aborde le problème de la dissociation, ce sont toujours les questions relatives à l'influence de la pression sur la limite, dans les systèmes complètement gazeux, qui présentent le plus de difficultés. Ce sont elles qui méritent le plus d'être l'objet de nouvelles expériences, pour confirmer et étendre les résultats déjà acquis.

CHAPITRE VII.

ÉQUILIBRES ENTRE DEUX RÉACTIONS CHIMIQUES.

24. Dans un grand nombre de réactions limitées, les causes antagonistes qui se balancent et finissent par s'équilibrer sont deux actions chimiques. C'est ce qui arrive, par exemple, dans les phénomènes d'éthérification. Lorsqu'un alcool et un éther sont mis en présence, ils tendent à s'unir, mais avec élimination d'eau, et en même temps l'eau tend à décomposer l'éther formé.

La méthode donnée dans la théorie de la dissociation trouve ici une application immédiate : seulement les formules diffèrent. L'équilibre tend à se produire non plus entre une décomposition et une combinaison, mais entre deux combinaisons. S'il s'agit d'un système homogène

(voir n° 6), on aura donc une équation de la forme

$$\frac{dy}{dt} = bp^{\beta}p'^{\beta'} - b_1 p_1^{\beta_1} p'_1{}^{\beta'_1}.$$

L'équation peut se compliquer par suite de circonstances accessoires, mais le principe très simple de la théorie est toujours celui que nous venons de rappeler.

Dans cette formule, les quantités des éléments actuellement libres, p, p', p_1 et p'_1 varient continuellement par les progrès mêmes de la réaction, mais on peut en tenir compte mathématiquement et calculer :

1° La vitesse de la réaction, résultant des deux actions inverses;

2° Les conditions de l'équilibre, c'est-à-dire la grandeur de la limite définie par l'équation

$$\frac{dy}{dt} = 0 \quad \text{ou} \quad bp^{\beta}p'^{\beta'} = b_1 p_1^{\beta_1} p'_1{}^{\beta'_1};$$

3° L'influence que l'excès de l'un des quatre corps en présence a, soit sur la vitesse de la réaction, soit sur la grandeur de la limite.

Une théorie de ce genre a été formulée dès 1864 par MM. Guldberg et Waage : ils l'ont développée dans trois Mémoires successifs, mais avec des modifications tellement importantes qu'en 1867 le point de vue primitif avait presque disparu et n'a été repris qu'en 1879 (*Les Mondes*, année 1864, t. V, p. 105 et 627; Mémoire publié en 1867, en français, à Christiania, chez Bregger et Christie, comme programme de l'Université pour le 1er semestre de 1867; nouveau Mémoire, en allemand, dans le *Journal für praktische Chemie*, année 1879, t. XIX, p. 69). M. Thomsen a interprété par la méthode de MM. Guldberg et Waage ses expériences sur le partage des bases et des acides dans les dissolutions (*Annales de Poggendorff*, année 1869, t. CXXXVIII, p. 65 : *Berichte der deutschen chemischen*

Gesellschaft, année 1877, t. X, p. 1020). M. Horstmann a coordonné par des considérations analogues les résultats numériques de ses expériences sur les équilibres entre l'oxygène et l'hydrogène ou l'oxyde de carbone (*Annalen der Chemie*, année 1877, t. CXC, p. 248). M. van't Hoff, professeur à Utrecht, a développé d'aprés les mêmes principes une théorie complète de l'éthérification (*Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, année 1877, n° 7, p. 669).

Il est assez curieux de voir que MM. Guldberg et Waage, tout en modifiant trois fois et très profondément leur théorie, sont partis de considérations semblables à celles que j'avais développées en 1871 sans connaître leur premier travail (*Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, 23 octobre 1871); seulement jusqu'en 1879 ils n'ont pas eu l'idée de les appliquer aux phénomènes de dissociation que j'avais eu principalement en vue en 1871 : c'est qu'ils avaient complètement laissé de côté la vitesse des décompositions qu'il est nécessaire de rapprocher de celle des combinaisons lorsqu'il s'agit de dissociation.

§ I. — Théorie générale des réactions limitées dans les dissolutions.

25. Reproduisons à ce sujet la théorie générale donnée en 1879 par MM. Guldberg et Waage (*Journal für praktische Chemie*, année 1879, t. XIX, p. 79) :

« Considérons une dissolution renfermant quatre corps solubles A, A_1, B, B_1, et admettons que le système AB_1 se transforme dans le système A_1B d'après l'égalité

$$A + B_1 = A_1 + B. \tag{1}$$

» ..... Lorsque l'équilibre sera atteint, les masses des quatre corps en présence auront certaines valeurs p, p_1, q et q_1 que, pour simplifier, nous exprimerons par les nom-

bres d'équivalents correspondants. Soit V le volume de la dissolution tout entière : les masses actives seront $\frac{p}{V}$, $\frac{p_1}{V}$, $\frac{q}{V}$, $\frac{q_1}{V}$. La vitesse avec laquelle a lieu la formation de A_1B sera représentée par $K\frac{p}{V}\frac{q_1}{V}$ et la vitesse avec laquelle a lieu la formation de AB_1 sera représentée par $K_1\frac{p_1}{V}\frac{q}{V}$.

» La condition de l'équilibre peut donc s'écrire

$$K\frac{pq_1}{V^2} = K_1\frac{p_1q}{V^2} \tag{2}$$

ou

$$K\frac{p}{q} = K_1\frac{p_1}{q_1}. \tag{3}$$

» Désignons par P, P_1, Q et Q_1 les masses initiales des quatre corps : au moment de l'équilibre, il y aura une quantité ξ des corps A et B_1 transformée. On aura donc

$$p = P - \xi,\quad p_1 = P_1 + \xi,$$
$$q = Q + \xi,\quad q_1 = Q_1 - \xi.$$

» En introduisant ces valeurs dans l'équation (3), on a une équation du second degré par rapport à ξ. Résolvons-la, et posons, pour abréger, $\frac{K}{K_1} = \omega$; il vient

$$(4)\quad \left\{\begin{aligned} \xi = {} & \frac{\omega(P+Q_1)+P_1+Q}{2(\omega-1)} \\ & \mp\sqrt{\left[\frac{\omega(P+Q_1)+P_1+Q}{2(\omega-1)}\right]^2+\frac{P_1Q-\omega PQ_1}{\omega-1}}. \end{aligned}\right.$$

» Dans cette formule, on prendra le signe — lorsqu'on aura $\omega > 1$ et le signe + lorsqu'on aura $\omega < 1$. La valeur de ξ sera positive si l'on a $\omega\frac{P}{Q} > \frac{P_1}{Q_1}$.

» Si l'on veut étudier le progrès de la réaction avec le temps, il faut introduire la vitesse absolue de la réaction. Désignons par x la quantité de A et B_1 qui, au bout du temps t, est transformée en A_1 et B; la quantité transformée dans le temps infiniment petit dt sera égale à dx, et la vitesse est ainsi $\frac{dx}{dt}$. Mais, au temps t, les masses actives en présence sont $\frac{P-x}{V}$, $\frac{P_1+x}{V}$, $\frac{Q+x}{V}$, $\frac{Q_1-x}{V}$; comme la vitèsse absolue est la différence entre les vitesses des deux réactions contraires, on a

$$(5)\quad \begin{cases} \dfrac{dx}{dt} = K\dfrac{P-x}{V}\,\dfrac{Q_1-x}{V} - K_1\dfrac{P_1+x}{V}\,\dfrac{Q+x}{V} \\[2ex] \phantom{\dfrac{dx}{dt}} = \dfrac{K_1}{V^2}[\omega(P-x)(Q_1-x) - (P_1+x)(Q+x)]. \end{cases}$$

» Si l'on fait dans cette équation $x=\xi$, la vitesse devient nulle et l'on retrouve l'équation de l'équilibre.

» En posant, pour abréger,

$$h = \frac{\omega(P+Q_1)+P_1+Q}{\omega-1} - \xi,$$

l'équation (5), convenablement réduite [1], devient

$$\frac{dx}{dt} = \frac{K_1}{V^2}(\omega-1)(\xi-x)(h-x).$$

---

[1] L'expression $\omega(P-x)(Q_1-x)-(P_1+x)(Q+x)$ peut s'écrire

$$(\omega-1)x^2 + x(-\omega Q_1 - \omega P + Q + P_1) + (\omega P Q_1 - P_1 Q).$$

Ce trinôme du second degré, en appelant ξ' et ξ'' les deux racines de l'équation qu'on obtient en l'égalant à zéro, peut se mettre sous la forme

$$(\omega-1)(\xi'-x)(\xi''-x).$$

Si ξ' est la racine que l'on doit choisir pour exprimer la limite telle que la donne l'expérience, l'autre racine ξ'' est

$$\xi'' = -\xi' + + \frac{\omega(P+Q_1)+P_1+Q}{\omega-1} = h,$$

d'où

$$\frac{dx}{dt} = \frac{K_1}{V^2}(\omega-1)(\xi'-x)(h-x).$$

» Par l'intégration cette équation donne

$$L\left(\frac{\xi}{\xi - x}\,\frac{h - x}{h}\right) = \frac{K_1}{V^2}\left(\omega - 1\right)(h - \xi)\,t,$$

ou, en passant des logarithmes naturels aux logarithmes ordinaires,

$$\log\left(\frac{\xi}{\xi - x}\,\frac{h - x}{h}\right) = 0,434\,\frac{K_1}{V^2}\left(\omega - 1\right)(h - \xi)\,t. \text{ »}$$

§ II. — Phénomènes d'éthérification dans les systèmes gazeux.

26. Dans la théorie générale qui précède, on a admis, pour simplifier, que la quantité de composé formée dans l'unité de temps est simplement proportionnelle aux masses réagissantes. Nous allons voir que cette hypothèse se vérifie pour l'éthérification des systèmes liquides : ce sont ceux qui ont été étudiés avec le plus de détails.

Dans le cas de l'éthérification des systèmes gazeux, l'expérience [1] a montré que la grandeur de la limite dépend de la pression des gaz réagissants, c'est-à-dire du degré de rapprochement des molécules. Dès lors, la théorie précédente ne suffit plus, car la valeur absolue de la limite à laquelle elle conduit est proportionnelle aux poids des corps introduits, et par conséquent la grandeur de la limite exprimée en centièmes est indépendante de ces poids.

Il serait donc nécessaire pour l'étude de l'éthérification dans les systèmes gazeux de reprendre les formules générales que nous avons proposées dès le début et qui donnent pour la limite l'équation

$$b\,p^{\beta}p'^{\beta} = b_1\,p_1^{\beta_1}\,p_1^{\beta_1}.$$

---

(1) Expériences de M. Berthelot : *Annales de Chimie et de Physique*, t. LXVI, p. 59, et t. LXVIII, p. 239; *Essai de Mécanique chimique*, t. II, p. 76.

Le calcul pourrait se faire par des procédés analogues à ceux que nous avons suivis pour la dissociation, mais il nous semble inutile d'y insister.

§ III. — Phénomènes d'éthérification dans les systèmes liquides.

27. L'ensemble des phénomènes d'éthérification a été étudié par MM. Berthelot et Péan de Saint-Gilles d'une manière complète, dans un travail qui est un véritable modèle (*Annales de Chimie et de Physique*, année 1862, t. LXV et LXVI; année 1863, t. LXVIII). Ici l'on a d'une part l'action de l'alcool sur l'acide, formant un éther en mettant de l'eau en liberté; d'autre part, l'action de l'éther sur l'eau pour reproduire l'acide et l'alcool.

28. *Étude de la vitesse de la réaction.* — Au point de vue de la vitesse de la réaction, la comparaison des résultats de la théorie à ceux de l'expérience a été faite par MM. Guldberg et Waage pour le cas spécial de l'action exercée par l'alcool ordinaire sur l'acide acétique en proportions atomiques à la température ordinaire (*Journal für praktische Chemie*, 1879, t. XIX, p. 83). Ils ont appliqué pour cela les formules générales qu'ils ont données pour les systèmes solubles et que nous avons reproduites plus haut (n° 25).

L'équation de la limite donne dans ce cas $\xi = \frac{2}{3}$ et $h = 2$. L'équation de la vitesse de la réaction devient ainsi

$$\log \frac{2 - x}{2 - 3x} = ct;$$

en exprimant le temps t en jours et en comprenant dans le coefficient c toutes les constantes. On déduit des expériences $c = 0{,}0025$ et l'on a ainsi les nombres suivants :

Action de l'acide acétique sur l'alcool réagissant à équivalents égaux à la température ordinaire.

Nombre de jours.	Proportion x éthérifiée observée.	Proportion x éthérifiée calculée.
10	0,087	0,054
19	0,121	0,098
41	0,200	0,190
64	0,250	0,267
100	0,345	0,365
137	0,421	0,429
167	0,474	0,472
190	0,496	0,499

29. *Étude de la limite.* — Au point de vue de la limite, nous reproduirons les développements présentés sous une forme très élégante par M. van't Hoff (*Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft,* année 1877, n°7, p. 669); ils sont conformes aux principes donnés plus haut.

« Admettons simplement l'hypothèse que la vitesse d'une réaction est proportionnelle au produit des nombres de molécules P et Q réagissantes et inversement proportionnel au volume V. Cette hypothèse est représentée par une équation de la forme

$$\frac{du}{dt} = c\,\frac{\mathrm{P}.\mathrm{Q}}{\mathrm{V}}.$$

» Prenons pour unité le nombre des molécules d'acide réagissantes et appelons :

k le nombre de molécules d'alcool ajoutées à l'origine,
q » » d'eau ajoutées à l'origine,
u » » d'éther formées à l'instant considéré.

» Le liquide contient, à l'instant considéré, les nombres suivants de molécules :

Acide......	$(1-u)$	Alcool.....	$(k-u)$
Éther.......	u	Eau.......	$(q+u)$

» La vitesse de la formation de l'éther est donc

$$\frac{du_1}{dt} = c_1 \frac{(1-u)(k-u)}{V}$$

et la vitesse de la destruction de l'éther

$$\frac{du_2}{dt} = c_2 \frac{u(q+u)}{V},$$

en désignant par c_1 et c_2 les coefficients d'action : d'une part, de l'alcool sur l'éther; de l'autre, de l'eau sur l'éther.

» La vitesse totale de l'éthérification est donc

$$\frac{du}{dt} = \frac{du_1}{dt} - \frac{du_2}{dt} = c_1 \frac{(1-u)(k-u)}{V} - c_2 \frac{u(q+u)}{V}.$$

» Comme la vitesse de la formation de l'éther diminue sans cesse, tandis que la réaction contraire augmente constamment, il se produit nécessairement une limite. Elle est donnée par l'équation en y posant $\frac{du}{dt} = 0$, d'où

$$c_1(1-u)(k-u) = c_2 u(q+u).$$

» ..... MM. Berthelot et Péan de Saint-Gilles ont fait des déterminations répétées en prenant l'alcool et les acides en proportions équivalentes et ils ont trouvé qu'en moyenne les 66,6 pour 100, soit les $\frac{2}{3}$ du mélange, se changent alors en éther. Il s'ensuit que, dans l'équation limite, on a $u = \frac{2}{3}$ pour $k = 1$ et $q = 0$, d'où

$$c_1 = 4c_2.$$

» L'équation limite, en y introduisant ces valeurs, se présente alors sous la forme très simple

$$(1) \qquad 4(1-u)(k-u) = u(q+u).$$

» ..... La valeur k s'applique à l'alcool, la valeur u à la quantité d'acide changé en éther; mais, comme l'acide se comporte absolument comme l'alcool, l'équation prendrait la même forme si u représentait la proportion d'alcool changée en éther et k la quantité d'acide.

» De même, la valeur q, qui représente la quantité d'eau ajoutée au début, peut, sans que l'équation en soit changée, représenter une quantité d'éther ajoutée au début, puisque celle-ci se comporte tout à fait comme l'eau au point de vue de la nouvelle quantité d'éther formé.

» .... Passons aux comparaisons numériques.

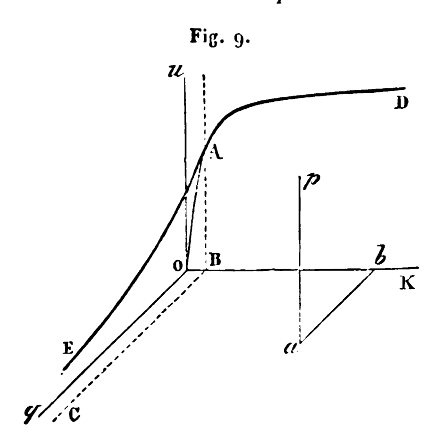
» En résolvant l'équation, on a pour u la valeur

$$u = \frac{1}{6}\left[4(k+1)+q-\sqrt{16(k^2-k+1)+8q(k+1)+q^2}\right].$$

» Les différentes valeurs de u réunies dans cette formule peuvent se représenter géométriquement. Prenons dans l'espace un système de trois axes rectangulaires coordonnés, sur lesquels nous porterons des longueurs proportionnelles aux valeurs des trois variables k, q et u : les valeurs de u seront représentées par une surface du second degré, que nous appellerons *surface limite*.

Surface-limite représentant les phénomènes d'éthérification arrivés à l'état d'équilibre.

Fig. 9.



» Choisissons deux sections de la surface qui correspondent aux observations les plus nombreuses.

» 1° Considérons d'abord le cas où l'alcool et l'acide sont mis en présence en proportions variables, mais sans addition d'eau : on a alors $q = 0$ et on obtient la courbe OAD, section de la surface avec le plan (Ou, Ok); elle est représentée par l'équation

$$u = \frac{2}{3}\left(k + 1 - \sqrt{k^2 - k + 1}\right).$$

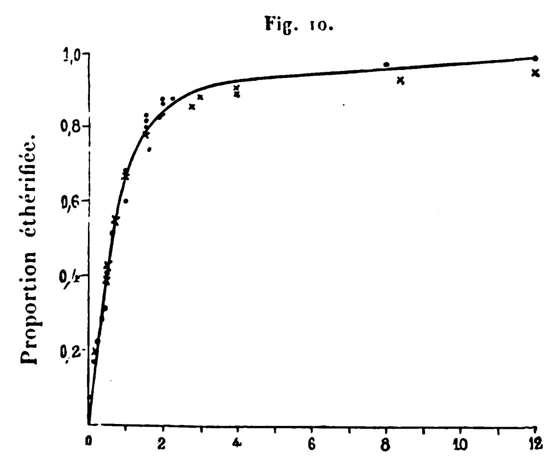
» Comparons, sous forme graphique et sous forme numérique, les résultats de la théorie et de l'expérience.

Proportion éthérifiée.

NOMBRE *k* d'équivalents en excès.	RÉSULTATS DE L'EXPÉRIENCE (alcool en excès).					RÉSULTATS du calcul théorique.	RÉSULTATS DE L'EXPÉRIENCE (acide en excès).				
	I.	II.	III.	IV.	V.		VI.	VII.	VIII.	IX.	X.
0,05........	"	"	"	"	0,05	0,049	"	"	"	"	"
0,08........	"	"	"	"	0,078	0,078	"	"	"	"	"
0,18........	"	"	"	"	0,171	0,171	"	"	"	"	"
0,20........	"	"	"	"	"	0,189	0,193	"	"	"	"
0,28........	"	"	"	"	0,226	0,232	"	"	"	"	"
0,33........	"	"	"	"	0,293	0,311	"	"	"	"	"
0,45........	"	"	"	"	"	0,389	0,39	"	"	"	"
0,5........	"	"	"	"	0,414	0,423	0,429	"	"	"	"
0,67........	"	"	"	"	0,519	0,528	0,548	"	"	"	"
1..........	0,6	0,682	0,675	0,072	0,665	0,667	0,665	0,665	0,675	0,648	0,667
1,5........	"	"	0,792	0,838	0,819	0,785	0,779	"	0,759	"	"
2..........	"	0,87	0,86	0,872	0,858	0,845	0,828	0,831	0,84	"	0,869
2,24........	"	"	"	"	0,876	0,864	"	"	"	"	"
2,8........	0,892	"	"	"	"	0,895	0,856	"	"	"	"
3..........	"	0,9	"	"	"	0,902	0,882	0,87	"	0,874	0,894
4..........	"	"	"	"	"	0,929	0,902	0,893	"	"	"
8..........	"	"	"	"	0,966	0,945	"	"	"	"	"
8,4........	"	"	"	"	"	0,949	0,92	"	"	"	"
12..........	"	"	"	"	"	0,978	0,932	"	"	"	"
19..........	"	"	"	"	"	0,986	0,95	"	"	"	"
500..........	"	"	"	"	"	1	1	"	"	"	"

Courbe représentant la comparaison des résultats de l'expérience et de la théorie pour l'éthérification opérée en présence d'un excès d'alcool ou d'acide.

Fig. 10.



Nombre k d'équivalents d'alcool pour un équivalent d'acide, ou nombre d'équivalents d'acide pour un équivalent d'alcool.

La courbe représente les résultats du calcul. Les résultats de l'expérience sont représentés par des points quand l'alcool est en excès, par des croix quand l'acide est en excès.

Échelles : 5mm pour 1éq d'alcool ou d'acide en excès.
5mm pour 0,1 éthérifié.

» 2° Considérons maintenant le cas où l'alcool et l'acide sont pris à équivalents égaux et mis en présence de quantités d'eau croissantes (ou d'éther). On a alors $k = 1$ et on obtient la courbe AE, section de la surface avec le plan ABC parallèle au plan (Ou, Oq) à une distance $k = 1$ (*fig.* 9). Elle est représentée par l'équation

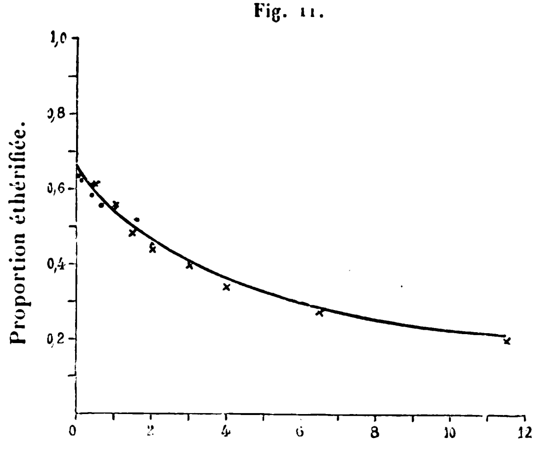
$$u = \frac{1}{2}\left(q + 8 - \sqrt{16 + 16q + q^2}\right).$$

» Comparons, sous forme graphique et sous forme numérique, les résultats de la théorie avec ceux de l'expérience.

NOMBRE q d'équivalents d'eau ou d'éther	RÉSULTATS de l'expérience (éther en excès). I.	RÉSULTATS du calcul théorique.	RÉSULTATS de l'expérience (eau en excès). II.	III.
0.............	0,665	0,667	0,665	0,665
0,05..........	0,639	0,658	"	"
0,13..........	0,626	0,646	"	"
0,43..........	0,589	0,604	"	"
0,5...........	"	0,596	"	0,614
0,55..........	"	0,59	"	0,614
0,95..........	0,563	0,557	"	"
1.............	"	0,542	0,559	0,547
1,5...........	"	0,5	"	0,486
1,6...........	0,521	0,492	"	"
2.............	"	0,465	0,452	0,458
3.............	"	0,41	0,407	"
4.............	"	0,368	"	0,341
6,5...........	"	0,288	"	0,284
11,5..........	"	0,212	"	0,198
23............	"	0,13	0,116	"
49............	"	0,07	0,08	"

Courbe représentant la comparaison de l'expérience et de la théorie pour l'éthérification opérée en présence d'un excès d'eau ou d'éther.

Fig. 11.



Nombre q d'équivalents d'eau ou d'éther en excès.

La courbe représente les résultats des calculs théoriques. Les résultats de l'expérience sont représentés par des points quand l'éther est en excès, par des croix quand l'eau est en excès.

Échelles : 5^{mm} pour 0,1 éthérifié avec $1^{éq}$ d'eau ou d'éther en excès.

M. van't Hoff a comparé pour beaucoup d'autres cas les résultats numériques de sa théorie à ceux de l'expérience. On trouvera ces détails dans son Mémoire original.

30. *Influences dans l'éthérification d'actions secondaires.* — Certaines actions secondaires peuvent exercer sur l'éthérification une influence qui a été négligée dans les calculs précédents : ainsi l'affinité de l'eau pour l'acide libre doit retarder l'action de cet acide sur l'alcool.

C'est en partant de ce point de vue qu'en 1867 MM. Guldberg et Waage avaient présenté une théorie de l'éthérification beaucoup plus compliquée que celle de 1879 (*Études sur les affinités chimiques*, publiées en 1867

comme programme de l'Université de Christiania; en 1879, *Journal für praktische Chemie*, t. XIX, p. 69). Voici les principes de cette ancienne théorie.

Soient les masses actives actuellement en liberté :

$$\text{acide} = p, \quad \text{alcool} = q, \quad \text{éther} = p', \quad \text{eau} = q'.$$

Les réactions de beaucoup les plus importantes sont celles qui s'exercent entre l'alcool et l'acide pour produire l'éther, entre l'éther et l'eau pour le décomposer. On les évalue de la même manière que jusqu'ici, en multipliant les masses actives correspondantes par des constantes k et k' appelées *coefficients d'affinité*.

Coefficients d'affinité.	Masses actives en présence.	Quantité d'éther formé.
De l'alcool pour l'acide k	p et q	$k\,p\,q$
De l'éther pour l'eau k'	p' et q'	$-k'p'q'$

Mais, en outre, on tient compte, de la même manière, de l'accélération ou du retard que le phénomène peut subir par suite des actions secondaires, soit chimiques, soit physiques, que tous les corps en présence peuvent exercer entre eux deux à deux. On appelle *coefficients d'action* les constantes suivantes de ces actions secondaires qu'on trouvera sans doute plus ou moins discutables :

Coefficients d'action résumant les influences	Masses actives en présence.	Quantité d'éther décomposé.
De l'acide sur l'éther et de l'éther sur l'acide α	p et p'	$\alpha p p'$
De l'acide sur l'eau et de l'eau sur l'acide β	p et q'	$\beta p q'$
De l'alcool sur l'éther et de l'éther sur l'alcool γ	q et p'	$\gamma p' q$
De l'alcool sur l'eau et de l'eau sur l'alcool δ	q et q'	$\delta q q'$

Quand l'équilibre s'établit entre toutes ces réactions différentes, il y a dans un temps donné autant d'éther formé

que d'éther décomposé. On a donc l'équation d'équilibre

$$kpq = k'p'q' + \alpha pp' + \beta pq' + \gamma p'q + \delta qq'.$$

Les mêmes considérations, appliquées à l'étude de la vitesse de la réaction $\frac{dr}{dt}$ donneraient

$$\frac{dr}{dt} = kpq - k'p'q' - \alpha pp' - \beta pq' - \gamma p'q - \delta qq'.$$

MM. Guldberg et Waage ont comparé numériquement les résultats de cette théorie à ceux de l'expérience; l'accord est en général satisfaisant, ce qui n'a rien d'étonnant à cause du grand nombre de constantes dont on dispose. Il nous semble inutile de rapporter ici les détails de cette comparaison, puisque cette théorie compliquée et discutable a été abandonnée en 1879 par ses propres auteurs.

§ IV. — Décomposition d'un sel insoluble par un sel soluble.

31. *Théorie générale d'après MM. Guldberg et Waage.* — Dans cette réaction, le système des corps en présence n'est plus homogène. La théorie basée sur les principes généraux donnés plus haut a été développée, comme il suit, par MM. Guldberg et Waage, en 1879 (*Journal für praktische Chemie,* année 1879, t. XIX, p. 88).

« Dans le cas où un corps insoluble se trouve dans un liquide, on ne peut pas admettre que sa masse active, c'est-à-dire le nombre de molécules qui prennent part à la réaction, augmente dans la même proportion que son poids total ..... Aussi, lorsqu'on emploie des corps insolubles, il convient d'organiser les expériences de manière que la masse de ces corps insolubles reste constante pendant toute la série des expériences. Il suffit, pour cela, d'avoir les corps insolubles en quantité suffisamment grande pendant toute la durée de la réaction et, en outre, d'avoir soin que le vo-

lume total de la dissolution soit le même pour toutes les expériences. Des recherches directes, instituées dans ce but, nous ont montré qu'une augmentation assez grande du poids du corps insoluble n'accroît pas d'une manière notable la masse active de ce même corps. Par exemple, on peut admettre que, dans 100^{cc} d'une dissolution, 1^{gr} ou 2^{gr} d'un corps insoluble donnent le même résultat.

» Si l'on suppose que les corps insolubles agissent avec une masse constante, on peut introduire cette masse dans les équations comme une grandeur constante et la déterminer ensuite d'après les expériences.

» Prenons les mêmes notations que précédemment (n° 25), et considérons un système de quatre corps, donnant une double décomposition représentée par l'équation

$$A + B_1 = A_1 + B.$$

» Les conditions de l'équilibre pourront s'écrire

(1) $$k\frac{p}{q} = k_1\frac{p_1}{q_1}.$$

» Admettons que les corps A et B soient insolubles et que leurs masses p et q puissent être regardées comme constantes ; nous pouvons alors poser

$$\frac{p}{q} = c.$$

» En posant en outre, pour abréger, $\frac{ck}{k_1} = c_1$, il vient

(2) $$\frac{p_1}{q_1} = c_1.$$

» Ainsi, *le rapport entre les quantités des deux corps solubles est toujours le même pour l'équilibre.*

» Admettons que les corps insolubles aient des masses actives égales, ce qui a lieu dans beaucoup de cas ; alors le rapport c_1 est égal à $\frac{k}{k_1}$.

» Soient P_1 et Q_1 les quantités des deux corps solubles existant à l'origine, et admettons que la quantité ξ de A_1 se transforme en B_1 ; on aura

$$p_1 = P_1 - \xi \quad \text{et} \quad q_1 = Q_1 + \xi.$$

» Ces valeurs, introduites dans l'équation (2), donnent, tout calcul fait, pour la limite de la réaction

$$(3) \qquad \xi = \frac{P_1 - c_1 Q_1}{1 + c_1}.$$

» La marche de la réaction avec le temps peut se calculer de la même manière que précédemment (n° 25). Si, après le temps t, une quantité x du corps A_1 est transformée en B_1, et si V est le volume du liquide, on a

Vitesse de la réaction entre A_1 et B. $\quad K_1 \dfrac{P_1 - x}{V} \dfrac{q}{V}$,

Vitesse de la réaction entre A et B_1. $\quad K \dfrac{p}{V} \dfrac{Q_1 + x}{V}$.

» La vitesse absolue correspond à la différence entre ces deux expressions ; elle est donc

$$(4) \qquad \frac{dx}{dt} = \frac{K_1 q}{V^2}[P_1 - x - c_1(Q_1 + x)],$$

ou, en introduisant la valeur de la limite ξ,

$$\frac{dx}{dt} = \frac{K_1 q}{V^2}(1 + c_1)(\xi - x).$$

» L'intégration donne

$$(5) \qquad \mathrm{L}\,\frac{\xi}{\xi - x} = \frac{K_1 q}{V^2}(1 + c_1)t.$$

32. *Décomposition du sulfate de baryte par le carbonate de potasse.* Appelons :

A = sulfate de baryte, B = carbonate de baryte,
A_1 = sulfate de potasse, B_1 = carbonate de potasse.

MM. Guldberg et Waage concluent de leurs propres expériences (décrites dans leurs *Études sur les affinités chimiques,* p. 11) que pour l'état d'équilibre :

$$c_1 = \frac{\text{quantité de sulfate de potasse}}{\text{quantité de carbonate de potasse}} = \frac{1}{4},$$

ou, en d'autres termes : *La quantité totale de potasse se partage de manière que* $\frac{4}{5}$ *passent à l'état de carbonate et* $\frac{1}{5}$ *à l'état de sulfate.*

A l'aide de cette règle et de l'équation (3), on calcule la proportion transformée :

Quantité primitive de sulfate de potasse	Quantité de carbonate de potasse	Quantité transformée	
		ξ observé.	ξ calculé.
P_1.	Q_1.		
0..........	3,5	0,719	0,700
0	2,5	0,500	0,500
0..........	2	0,395	0,400
0..........	1	0,176	0,200
0,25.......	2	0,200	0,200
0,25.......	2,5	0,300	0,300
0,25.......	3	0,408	0,400
0,25.......	3,8	0,593	0,560
0,50.......	2	trace	0,000

33. *Décomposition du sulfate de baryte par le carbonate de soude.* Appelons :

A = sulfate de baryte, B = carbonate de baryte,
A_1 = sulfate de soude, B_1 = carbonate de soude.

MM. Guldberg et Waage déduisent de leurs expériences

$$c_1 = \frac{\text{quantité de sulfate de soude}}{\text{quantité de carbonate de soude}} = \frac{1}{5},$$

Quantité de sulfate de soude	Quantité de carbonate de soude	Quantité transformée	
		ξ observé.	ξ calculé.
P_1.	Q_1.		
0..........	5	0,837	0,833
0..........	3,5	0,605	0,583
0..........	2	0,337	0,333
0	1	0,157	0,167
0,2956.....	3	0,234	0,254
0,2956.....	3,86	0,438	0,397
0,2956.....	4,10	0,440	0,437
0,2956.....	4,73	0,558	0,543

34. *Influence des actions secondaires.* — En 1867, MM. Guldberg et Waage avaient abordé la même étude par une méthode beaucoup plus compliquée à laquelle ils ont renoncé en 1879 et qui rappelle celle que nous avons citée pour l'éthérification (n° 30). Ils tenaient compte alors, par des coefficients distincts, non seulement de l'action du sulfate de baryte sur le carbonate de potasse et de l'action inverse du carbonate de baryte sur le sulfate de potasse, mais encore des actions secondaires et très discutables qui peuvent se produire :

Entre le sulfate de baryte et le carbonate de baryte;
Entre le sulfate de baryte et le sulfate de potasse;
Entre le carbonate de potasse et le carbonate de baryte;
Entre le carbonate de potasse et le sulfate de potasse;
Enfin entre l'eau et les quatre sels en présence.

§ V. — Réactions inverses de la vapeur d'eau sur le fer et de l'hydrogène sur l'oxyde de fer.

35. J'appliquerai encore la méthode générale indiquée précédemment à l'interprétation des expériences classiques de M. H. Sainte-Claire Deville sur les actions inverses de la vapeur d'eau sur le fer et de l'hydrogène sur l'oxyde de

fer (*Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, année 1870, t. LXX, p. 1109 et 1201; t. LXXI, p. 30; *voir* également la Note de M. Debray dans les *Comptes rendus* de 1879, t. LXXXVIII, p. 1341).

Du fer, à une température constante, est mis en présence d'une atmosphère de vapeur d'eau ayant une tension e qui est maintenue constante. On constate que l'hydrogène produit atteint une tension h qui dépend à la fois de la température et de la tension e de la vapeur d'eau.

L'équilibre résulte des deux réactions inverses de la vapeur d'eau sur le fer et de l'hydrogène sur l'oxyde de fer. On peut à chacune de ces réactions appliquer les considérations développées à propos de la combinaison dans un système non homogène (n° 5). Comme le fer est en grand excès, sa masse active M, qui dépend surtout de sa surface, peut être considérée comme constante. Il en est de même de la masse active M_1 de l'oxyde de fer au moment où l'équilibre est atteint.

La quantité transformée par l'action de la vapeur d'eau sur le fer, rapportée à l'unité de temps, est donc

$$M\varphi(e)$$

et la quantité transformée par l'action de l'hydrogène sur l'oxyde de fer dans le même temps est de même

$$M_1\varphi_1(h).$$

La relation caractéristique de l'équilibre est donc

$$M\varphi(e) = M_1\varphi_1(h);$$

φ et φ_1 sont des fonctions que l'on peut prendre en général avec la forme exponentielle, d'où

$$\frac{e^{\beta}}{h^{\beta_1}} = \frac{M_1}{M}.$$

Si les fonctions φ et φ_1 se réduisaient à une simple proportionnalité ou que β fût égal à β_1, on voit que le rapport $\frac{e}{h}$ serait constant pour une même température.

En fait, M. Deville a reconnu qu'il n'y a pas proportionnalité entre les tensions de l'hydrogène et les tensions correspondantes de la vapeur d'eau quand la température du fer reste constante; néanmoins les différences ne sont pas très considérables, comme le montre le Tableau suivant :

TEMPÉRATURE du fer.	FAIBLES TENSIONS de vapeur d'eau.		FAIBLES TENSIONS de vapeur d'eau		RAPPORTS des tensions de l'hydrogène sec et de la vapeur d'eau.	
	Tension de la vapeur d'eau. e.	Tension de l'hydrogène sec. h.	Tensions de la vapeur d'eau. e_1.	Tension de l'hydrogène sec. h_1.	$\frac{h}{e}$.	$\frac{h_1}{e_1}$.
o	mm	mm	mm	mm		
200	4,6	95,9	9.7	195,3	20,8	20,1
360	4,6	40,4	9,5	76,3	8,8	8,0
440	4,6	25,8	10,1	57,9	5,6	5,8
860	4,6	12,8	13,0	23,9	2.8	1,8
1040	4,6	9,2	12.7	19,1	2.0	1,3
1600?	4,6	5,1	16,3	11,7	1,1	0,7

La loi de proportionnalité, c'est-à-dire l'égalité des rapports $\frac{h}{e}$ et $\frac{h_1}{e_1}$, correspondrait à $\beta = \beta_1$. Comme ces rapports, pour une même température, ne diffèrent pas beaucoup l'un de l'autre, il faut en conclure que les deux réactions inverses sont soumises à des lois très peu différentes.

SECONDE PARTIE.

ÉTUDE DES ÉQUILIBRES CHIMIQUES D'APRÈS LA THÉORIE MÉCANIQUE DE LA CHALEUR.

36. L'étude des équilibres chimiques peut être abordée par une tout autre méthode que celle que nous avons suivie jusqu'ici, c'est-à-dire en partant de la théorie mécanique de la chaleur. Seulement les principes mêmes de cette théorie ne permettent que d'envisager les conditions de l'équilibre, abstraction faite des intermédiaires entre l'état initial et l'état final.

Nous nous bornerons à réunir les conclusions générales auxquelles on est arrivé dans cet ordre d'idées.

I. — Dissociation des systèmes non homogènes.

37. M. Peslin a établi la loi des tensions de dissociation des corps solides ou liquides qui laissent dégager un gaz en se décomposant (*Annales de Chimie et de Physique*, année 1871, t. XXIV, p. 208). Il a étendu à ce changement d'état chimique l'équation qui détermine la loi des tensions maxima des vapeurs saturées en fonction de leurs chaleurs latentes de vaporisation :

$$E\frac{L}{273+t} = (u'-u)\frac{dp}{dt};$$

$E = 425^{\text{kgm}}$, équivalent mécanique d'une calorie ;

L chaleur latente de vaporisation (ou de décomposition) à t° rapportée à l'unité de poids du liquide, et exprimée en calories ;

u et u' volumes occupés avant et après vaporisation (ou décomposition) à t° par l'unité de poids du liquide ;

p tension maximum de la vapeur saturée à t°, exprimée en kilogrammes (ou tension du gaz dégagé par la décomposition).

Des considérations théoriques analogues ont été émises par MM. Dupré, Naumann, Horstmann, Moutier (voir en particulier la Notice de M. Moutier sur les changements d'état non réversibles, *Revue scientifique* du 2 octobre 1880).

II. — Dissociation des systèmes homogènes

38. *Température des flammes : études de M. Vicaire* (*Annales de Chimie et de Physique*, année 1870, t. XIX, p. 118). — M. Vicaire a publié une étude théorique très intéressante sur la température et la dissociation dans les flammes. Nous ne pouvons que renvoyer à ce Mémoire : l'auteur n'y a pas eu directement en vue la détermination de la fraction de dissociation dans un milieu maintenu à une température constante.

39. *Théorie de M. Horstmann* (*Annalen der Chemie und Pharmacie*, 20 novembre 1873, t. CLXX.) — La théorie de M. Hortsmann est fondée sur la considération de l'*entropie*, cette grandeur qui a été définie par M. Clausius [1] et qui dans aucun changement possible d'un système ne peut diminuer. « Cette entropie sera la plus grande possible quand il y aura le plus possible de molécules détruites, mais le moins possible de chaleur consommée, et quand, en outre, les molécules de chacun des gaz seront éloignées le plus loin possible les unes des autres. En général, cela n'a pas lieu pour la destruction totale d'un composé : il y aura donc seulement une décomposition partielle. » La condition de l'équilibre chimique d'un mélange de corps s'exprimera donc par la relation $dS = 0$, en appelant S l'entropie du système.

---

(1) Soit S l'entropie; soit Q la quantité de chaleur que l'on doit communiquer à un corps pendant qu'il passe d'un état initial à son état actuel; soit T la température absolue. On a, par définition,

$$dS = \frac{dQ}{T}.$$

En ce qui concerne les systèmes gazeux, M. Horstmann s'est attaché spécialement au cas où un poids moléculaire d'un gaz composé donne une seule molécule de chacun de ses éléments et où pendant la décomposition la pression totale reste constante. Tel est précisément le cas de l'acide iodhydrique. La formule à laquelle arrive M. Horstmann est la suivante :

$$(1)\qquad 0 = \frac{q}{T} + AR\left(1 + \frac{2z}{2 - z + m} - L\frac{1}{u_0}\frac{z}{(1 - z + m)(1 - z)}\right) + C.$$

q, quantité de chaleur absorbée par la décomposition ou dégagée par la formation du poids moléculaire du corps composé.

T, température absolue (comptée à partir du zéro absolu).

A, équivalent calorifique du travail, égal à l'inverse de l'équivalent mécanique d'une calorie, soit $\frac{1}{423}$.

R, une constante propre à chaque gaz : si p_0, v_0 et T désignent trois valeurs simultanées de la pression, du volume et de la température absolue pour le poids moléculaire du gaz, on a $R = \frac{p_0 v_0}{T}$.

z, proportion du corps composé possible qui reste à l'état de combinaison au moment de l'équilibre.

m, nombre de molécules en excès de l'un des éléments.

C, constante, indépendante de la température si le gaz peut être considéré comme un gaz parfait.

Dans le cas des proportions atomiques, cette formule se réduit à

$$0 = \frac{q}{T} + AR\left(1 + \frac{2z}{2 - z} - L\frac{1}{u_0}\frac{z}{(1 - z)^2}\right) + C.$$

Arrêtons-nous un moment sur les principales conséquences de cette théorie :

1° La *limite de la réaction serait indépendante de la*

pression, car la formule ne renferme pas le volume occupé par le poids moléculaire du corps considéré. D'après M. Horstmann, cette conclusion devrait du reste être restreinte au cas de gaz qui suivent la loi de Mariotte et qui se combinent sans condensation.

2° *La limite de la réaction varie avec la température.*

Ces variations dépendraient essentiellement de la grandeur de la quantité de chaleur q dégagée par le corps composé au moment de sa formation. Si cette quantité de chaleur est nulle, la limite serait indépendante de la température.

3° *La limite de la réaction varie avec l'excès de l'un des éléments.*

A cet égard, la formule (1) donnée par M. Horstmann peut, pour une température donnée, être comparée exactement aux résultats de l'expérience pour l'acide iodhydrique. Réunissons tous les termes constants en un seul C', et passons des logarithmes népériens aux logarithmes vulgaires, au moyen du coefficient 0,434; il viendra

$$C' = \frac{0,868\, z}{2 - z + m} - \log \frac{z}{(1 - z + m)(1 - z)}.$$

Prenons comme point de départ le cas des proportions atomiques où $m = 0$ et où l'expérience a donné, pour la température de 440°, $z = 0,76$. La constante C' sera ainsi déterminée, et les résultats obtenus avec différents excès de l'un des gaz pourront se calculer par l'équation suivante :

$$\log \frac{z}{(1 - z + m)(1 - z)} - \frac{0,868\, z}{2 - z + m} = 0,5884.$$

On a ainsi z, c'est-à-dire le rapport de la quantité combinée à la quantité de composé possible, ou le rapport de l'hydrogène combiné à l'hydrogène combinable. On peut en déduire par un calcul très simple le rapport de l'hydrogène libre à l'hydrogène total, qui est le nombre donné

immédiatement par l'expérience (voir *Annales de Chimie et de Physique*, année 1877, t. XII, p. 225, et plus haut, n°s 11 et 22).

On obtient les résultats suivants :

Valeurs de *m* (nombre d'équivalents d'hydrogène en excès).	Rapport des équivalents d'iode et d'hydrogène.	Valeurs de *z* calculées.	Rapport de l'hydrogène libre à l'hydrogène total — calculé.	Rapport de l'hydrogène libre à l'hydrogène total — observé.
0	1	0,760	0,240	0,240 [1]
0,2755	0,784	0,844	0,338	0,350
0,50	0,667	0,8765	0,415	
0,898	0,527	0,9050	0,523	0,547
1,000	0,500	0,91	0,545	
2,876	0,258	0,9482	0.755	0,774
3,000	0,250	0,95	0,763	
19,000	0,050	0.9865	0,951	
99,00	0,010	0,9979	0,990	

La concordance avec les résultats de l'expérience est très suffisante.

40. *Théorie de M. Gibbs* [2]. M. Gibbs, professeur au collège Yale, à New-Haven (Connecticut), a étudié les phénomènes de dissociation en partant des mêmes principes que M. Horstmann :

1° Pour l'équilibre d'un système isolé, il est nécessaire et suffisant que, dans toutes les variations possibles de l'état du système qui n'altèrent pas son énergie, la variation de son entropie soit ou nulle ou négative.

---

[1] 0,240 base du calcul.

[2] *Équilibre des substances hétérogènes*, Mémoire de 520 pages, publié de 1875 à 1878, dans les *Transactions of the Connecticut Academy of Arts and Sciences*, tome III : ce Mémoire traite des questions les plus diverses. La dissociation est étudiée plus spécialement dans une Note qui a paru en 1879, dans le tome XVIII de l'*American Journal of Sciences and Arts*, et qui a pour titre : *Sur les densités de vapeurs de l'acide hypoazotique, de l'acide formique, de l'acide acétique et du perchlorure de phosphore*.

2° Pour l'équilibre d'un système isolé, il est nécessaire et suffisant que, dans toutes les variations possibles d'état du système qui n'altèrent pas son entropie, la variation de son énergie soit ou nulle ou positive.

En partant de là, et en considérant des gaz *parfaits*, on arrive à une équation qui lie la température avec le volume et les masses respectives des gaz libres et combinés. On peut donc calculer la fraction de dissociation pour un état quelconque du système. La formule est d'une application beaucoup plus générale que celle de M. Horstmann, parce qu'elle comprend toutes les compositions possibles, au lieu de se borner au cas d'une combinaison sans condensation.

Les résultats les plus importants des calculs de M. Gibbs sont les suivants :

1° Lorsqu'il s'agit d'un gaz composé formé sans condensation, la limite de la dissociation est indépendante de la température : elle ne varie qu'avec la pression.

2° Dans tout autre cas, la limite de la dissociation dans un composé gazeux dépend à la fois de la température et de la pression. On peut, alors, dans la période de dissociation, produire la décomposition par une simple diminution de pression.

M. Gibbs a comparé numériquement sa théorie avec l'expérience pour l'acide hypoazotique, l'acide formique, l'acide acétique et le perchlorure de phosphore. La concordance est assez satisfaisante.

Pour donner une idée plus précise de cette théorie, je l'appliquerai moi-même à l'acide iodhydrique.

« L'énergie d'un mélange de gaz peut être représentée par une expression de la forme

$$m_1(c_1t + E_1) + m_2(c_2t + E_2) + \ldots,$$

avec autant de termes qu'il y a de gaz différents : $m_1, m_2, \ldots$ désignent les quantités en poids des différents gaz ; $c_1, c_2, \ldots$ leurs

chaleurs spécifiques à volumes constants; $E_1, E_2, \ldots$ d'autres constantes, et t la température absolue.

» De même l'entropie du mélange gazeux a pour expression

$$m_1\left(H_1 + c_1 Lt - a_1 L\frac{m_1}{v}\right) + m_2\left(H_2 + c_2 Lt - a_2 L\frac{m_2}{v}\right) + \ldots$$

v désigne le volume; $H_1, a_1, H_2, a_2, \ldots$ des constantes propres aux différents gaz; $a_1, a_2, \ldots$ sont inversement proportionnelles à leurs densités. Les logarithmes sont les logarithmes népériens.

» La condition pour que l'énergie ne varie pas donne

$$(1)\quad \begin{cases} 0 = (m_1 c_1 + m_2 c_2 + \ldots)\,dt \\ \qquad + (c_1 t + E_1)\,dm_1 + (c_2 t + E_2)\,dm_2 + \ldots \end{cases}$$

» La condition que l'entropie soit un maximum exige que sa variation soit nulle lorsque l'énergie et le volume sont constants, ce qui donne

$$(2)\quad \begin{cases} \dfrac{m_1 c_1 + m_2 c_2 + \ldots}{t}\,dt + \left(H_1 - a_1 + c_1 Lt - a_1 L\dfrac{m_1}{v}\right)dm_1 \\ \qquad + \left(H_2 - a_2 + c_2 Lt - a_2 L\dfrac{m_2}{v}\right)dm_2 + \ldots = 0. \end{cases}$$

» Éliminons dt; nous avons

$$(3)\quad \begin{cases} 0 = \left(H_1 - a_1 - c_1 - \dfrac{E_1}{t} + c_1 Lt - a_1 L\dfrac{m_1}{v}\right)dm_1 \\ \quad + \left(H_2 - a_2 - c_2 - \dfrac{E_2}{t} + c_2 Lt - a_2 L\dfrac{m_2}{v}\right)dm_2 + \ldots \end{cases}$$

Attachons-nous maintenant spécialement au cas de l'acide iodhydrique, et désignons :

Par l'indice n ce qui se rapporte à l'acide iodhydrique,
» 1 » l'hydrogène,
» 2 » la vapeur d'iode.

Les constantes a_1, a_2, a_n de l'équation (3) sont inversement proportionnelles aux densités. Comme 2^{vol} d'hydrogène s'unissent

à 2^{vol} de vapeur d'iode pour former 4^{vol} d'acide iodhydrique, on aura

$$\frac{dm_1}{\left(\frac{1}{a_1}\right)} = \frac{dm_2}{\left(\frac{1}{a_2}\right)} = -\frac{dm_n}{\left(\frac{2}{a_n}\right)}.$$

Remplaçons dm_1, dm_2 et dm_n par ces valeurs dans l'équation (3). On obtient, tous calculs faits, une équation de la forme

$$o = A + BLt + CL\left(\frac{m_n}{v}\right)^2 - L\left(\frac{m_1}{v}\right) - L\left(\frac{m_2}{v}\right).$$

En réunissant les trois logarithmes ensemble, v disparaît :

$$(4) \qquad o = A + BLt + \frac{C}{t} + L\frac{m_n^2}{m_1 m_2}.$$

Soit 1 équivalent, ou 127^{gr} d'iode, en présence de $(m+1)$ équivalents d'hydrogène, dont m équivalents sont ainsi en excès. Appelons x le rapport de la quantité d'acide iodhydrique combiné à la quantité d'acide iodhydrique possible : x sera en même temps le poids d'hydrogène actuellement combiné, et l'on aura :

Poids d'acide iodhydrique combiné. $m_n = 128x$
» d'hydrogène libre .... $m_1 = 1 + m - x$
» d'iode libre.............. $m_2 = 127(1-x)$

d'où

$$\frac{m_n^2}{m_1 m_2} = \frac{\overline{128}^2}{127}\,\frac{x^2}{(1+m-x)(1-x)}.$$

Comparons deux expériences faites à la même température de 440°, et pour l'une desquelles on ait employé des équivalents égaux des deux corps. Comme, dans ce cas, on a trouvé $1 - x = 0{,}24$, l'équation (4) conduit à la formule

$$\frac{x^2}{(1+m-x)(1-x)} = \left(\frac{0{,}76}{0{,}24}\right)^2.$$

De x on peut, comme d'habitude, passer au rapport de l'hydrogène libre à l'hydrogène total (*voir* n° **11**, **II**). On obtient ainsi les résultats suivants :

Valeurs de m (nombre d'équivalents d'hydrogène en excès).	Rapport des équivalents d'iode et d'hydrogène.	Valeurs de x calculées.	Rapport de l'hydrogène libre à l'hydrogène total	
			calculé.	observé.
0	1	0,760	0,240	0,240 [1]
0,2755	0,784	0,839	0,342	0,350
0,898	0,527	0,915	0,518	0,547
2,876	0,258	0,968	0,750	0,774

Ainsi, au point de vue de l'action de masse, l'application de la théorie de M. Gibbs conduit à des résultats suffisamment d'accord avec l'expérience. Ils diffèrent d'ailleurs très peu de ceux de la théorie de M. Horstmann. Enfin ils sont identiques à ceux auxquels nous sommes arrivé au moyen de la théorie de la vitesse des actions limitées par les actions inverses, en supposant $\beta = 0,5$, c'est-à-dire dans le cas où la limite de la dissociation serait la même quelle que fût la pression (*voir* n° 11, IV).

Les théories de M. Gibbs et de M. Horstmann ne diffèrent que par certains termes d'une importance médiocre qu'on néglige dans l'une et qu'on maintient dans l'autre.

41. *Études de M. Moutier.* — M. Moutier, dans ses études de Thermodynamique [2], est arrivé à conclure que dans un système gazeux la dissociation est, au moins dans de certaines limites, indépendante de la pression. Voici les remarques générales qu'il a présentées à ce sujet.

« Considérons un système de deux corps A et B en équilibre : il est indifférent de supposer d'ailleurs les deux corps A et B séparés l'un de l'autre ou bien de les supposer à l'état de mélange.

---

(1) 0,240 base du calcul.

(2) *Revue scientifique*, 2 octobre 1880; *Bulletin de la Société philomathique*, 7e série, t. IV, p. 32; nouveau Mémoire dans le *Bulletin* de 1880. On trouvera dans l'*Encyclopédie chimique* dirigée par M. Frémy (introduction) un travail complet de M. Moutier sur ce sujet.

Le fait que la dissociation serait indépendante de la pression s'exprimerait, dans notre théorie générale, n° 10, en prenant la constante β égale à 0,5.

» Désignons par *a* et *b* les masses de deux points matériels qui appartiennent à ces deux corps en équilibre. D'après ce que nous savons sur les forces moléculaires, nous pouvons regarder ces deux points comme sollicités par une force mutuelle *f*, proportionnelle au produit des masses *a* et *b* et fonction de la distance *r* qui sépare les deux points. Le système des deux corps A et B est en équilibre sous l'ensemble des forces *f*.

» Si l'on double les masses de tous les points matériels du système, si l'on fait varier toutes les masses dans le même rapport, toutes les forces *f* resteront proportionnelles entre elles et l'équilibre subsistera.

» Considérons un système de deux gaz A et B en équilibre dans un vase clos. Pour doubler la masse de chaque point matériel ([1]), il suffit d'introduire une masse de gaz en équilibre identique à la première, c'est-à-dire de doubler la pression. L'équilibre subsistera et la pression de chacun des gaz A et B rapportée au volume entier du système sera doublée; c'est ce qui arrive dans la dissociation des composés gazeux. *Le rapport des volumes de la combinaison non dissociée au volume des éléments dissociés sera dès lors indépendant de la pression à une même température, au moins entre certaines limites de pression.* Cela est facile à concevoir : à mesure que l'on augmente les masses *a* et *b*, les dimensions de ces masses s'accroissent par rapport à la distance qui les sépare et la fonction de la distance varie lorsque la pression dépasse certaines limites. » (*Revue scientifique du* 2 octobre 1880, page 331.)

Il nous paraît important de remarquer qu'en admettant même le raisonnement que nous venons de reproduire, il

([1]) Cette hypothèse me paraît discutable. Les nouveaux points matériels n'iront pas se joindre un à un aux premiers : les distances intermoléculaires changeront, et l'on conçoit qu'il puisse se produire un autre équilibre que celui que l'on admet ici. Cet équilibre est *possible*, mais il ne paraît *pas nécessaire*.

ne serait pas applicable aux très faibles pressions où l'action chimique ne peut plus s'exercer directement entre les molécules trop éloignées les unes des autres. Alors les forces dont on supposait l'existence ne se font plus sentir tant que les molécules restent écartées les unes des autres de leur distance moyenne : il faut que l'extrême mobilité propre aux gaz les rapproche assez à certains moments pour que peu à peu la combinaison ait lieu.

42. *Comparaison des diverses théories.* — I. Les théories fondées sur la thermodynamique, et en particulier celle de M. Moutier, supposent explicitement ou implicitement des pressions assez fortes pour que chaque molécule agisse chimiquement sur la molécule hétérogène la plus voisine. Elles conduisent à ce résultat que, dans le cas d'une combinaison formée sans condensation, le degré de dissociation reste indépendant de la pression.

La théorie fondée sur la probabilité de rencontre des molécules gazeuses (n° 7) suppose des pressions assez faibles pour que chaque molécule n'agisse chimiquement sur une autre que lorsqu'elle s'en trouve accidentellement rapprochée par le mouvement intérieur propre aux gaz. Elle conduit à ce résultat que le degré de dissociation varie assez rapidement avec la pression.

Il n'y a point de contradiction entre ces conclusions différentes, puisqu'elles s'appliquent à des états des gaz différents. Nous sommes ainsi ramenés à cette distinction, sur laquelle nous avons tant insisté, des deux phases du phénomène, suivant le rapport de l'intervalle moléculaire au rayon d'affinité chimique. La pression qui sert de séparation entre ces deux cas distincts varie évidemment suivant l'affinité, et par conséquent suivant la nature des corps que l'on considère.

La théorie générale des réactions limitées par l'action inverse, telle que je l'ai exposée dans la première Partie, s'applique indifféremment à ces deux cas distincts, sauf

le changement de valeur d'un coefficient numérique (¹).

II. Au point de vue de l'influence de l'excès de l'un des éléments, les différentes théories donnent des résultats numériques qui, sans être tout à fait identiques, sont très rapprochés entre eux et concordent suffisamment avec l'expérience. On peut en juger, pour le cas particulier de l'hydrogène et de la vapeur d'iode, par le tableau suivant, emprunté aux différentes parties de ce travail (nᵒˢ 11, 22, 39, 40) ; les nombres cités expriment le rapport de l'hydrogène resté libre à l'hydrogène introduit :

Composition des mélanges primitifs en équivalents.	Expérience.	Théorie de M. G. Lemoine dans différentes hypothèses : $\beta = 0,5$.	$\beta = 0,553$	$\beta = 1$	Théorie de MM. Guldberg et Waage.	Théorie de M. Horstmann.	Théorie de M. Gibbs.
H + I.......	0,240	0,240	0,240	0,240	0,242	0,240	0,240
H + 0,784 I.	0,350	0,341	0,344	0,354	0,345	0,338	0,342
H + 0,527 I.	0,547	0,518	0,521	0,535	0,519	0,523	0,518
H + 0,258 I.	0,774	0,750	0,753	0,765	0,751	0,755	0,750

RÉSUMÉ ET CONCLUSIONS.

Nous avons, dans ce Mémoire, exposé parallèlement les principales théories qui cherchent aujourd'hui à suivre *numériquement* les résultats de l'expérience dans les différents phénomènes d'équilibre chimique.

Ces études théoriques ont été abordées de deux manières différentes :

1° En partant de la théorie mécanique de la chaleur ; les principes mêmes de cette théorie ne permettent que d'envisager les conditions de l'équilibre, abstraction faite des intermédiaires entre l'état initial et l'état final ; ils ont

(¹) Pour les pressions très faibles, le coefficient β est égal à 1, ou très voisin de 1 (nᵒˢ 7 et 8) : la dissociation varie avec la pression.

Si pour les pressions plus fortes β devenait égal à $\frac{1}{2}$, on retrouverait les résultats donnés par la théorie de M. Moutier : ce sont également ceux de M. Horstmann et de M. Gibbs pour le cas d'une combinaison s'effectuant sans condensation, c'est-à-dire qu'alors la dissociation serait indépendante de la pression.

l'avantage de suivre dans tous ses détails l'influence de la température sur les phénomènes considérés ;

2° En adoptant la méthode de la théorie des réactions limitées par une action inverse, c'est-à-dire en évaluant séparément la loi des vitesses de chacune des deux actions qui s'équilibrent; on peut ainsi pénétrer en quelque sorte dans la marche progressive et le mécanisme des combinaisons chimiques.

Il est assez curieux de constater que ces théories différentes conduisent dans beaucoup de cas à des résultats presque identiques. Cette coïncidence est surtout remarquable lorsqu'on étudie l'influence que l'excès de l'un des corps réagissants exerce sur les équilibres chimiques. L'ensemble de ces phénomènes est assez élucidé pour que la théorie puisse calculer presque à coup sûr les faits que l'expérience n'a pas encore atteints. Ce n'est au fond que le développement mathématique des idées de Berthollet sur l'*action de masse*.

Au contraire, les différentes théories se distinguent les unes des autres par leurs indications relatives à l'influence de la pression dans les équilibres chimiques. Certaines de ces théories restreignent cette influence, et affirment que, lorsqu'un composé gazeux se forme sans condensation, la limite reste sensiblement la même quelle que soit la pression.

La théorie générale des réactions limitées par l'action inverse, telle que je l'ai proposée dans ce travail, semble la plus propre à concilier tout l'ensemble des exigences multiples imposées par l'expérience. J'ai montré, du reste, qu'on doit distinguer deux cas différents suivant la valeur de la pression, c'est-à-dire que la loi de la dissociation n'est pas nécessairement la même, suivant que les molécules gazeuses sont très rapprochées ou très écartées les unes des autres. Dans un système très raréfié, la dissociation doit varier avec la pression.

En fait, l'expérience nous apprend que dans le cas de

l'acide iodhydrique, formé sans condensation, les variations de la limite avec la pression, quoique réelles, sont assez restreintes (M. G. Lemoine); elles sont considérables dans le cas de la combinaison, formée avec condensation, entre l'oxyde de méthyle et l'acide chlorhydrique (M. Friedel).

Ces diverses considérations théoriques peuvent être utilisées pour mettre en lumière les points sur lesquels l'expérience aurait aujourd'hui le plus d'intérêt à se porter. Ainsi l'influence de la pression dans la dissociation des systèmes gazeux mériterait certainement d'être étudiée dans des limites beaucoup plus étendues que celles qu'on a pu aborder jusqu'ici par des mesures précises. Il est probable qu'on peut décomposer un gaz à certaines températures, par le seul fait de la diminution de pression. Quelles études intéressantes à faire sous ce rapport dans ces systèmes gazeux si raréfiés de M. Crookes, où la pression est dix millions de fois plus petite que nos pressions ordinaires !

Le but de ce Mémoire serait atteint s'il pouvait provoquer de nouvelles expériences de ce genre et vulgariser en même temps l'application des procédés mathématiques pour la direction de diverses recherches de Chimie.

NOUVELLE THÉORIE DU SOLEIL.

CONSERVATION DE L'ÉNERGIE SOLAIRE (1);

PAR C.-W. SIEMENS.

J'ai lu récemment, devant la Société Royale, un Mémoire sur la conservation de l'énergie solaire, qui peut être con-

(1) *A new theory of the Sun : The conservation of solar energy*, publié par le journal *The nineteenth century* d'avril 1882.

sidéré comme une première tentative d'établissement d'un compte de débit et de crédit en faveur du Soleil, regardé jusqu'ici comme le grand dispensateur, prodiguant incessamment son inépuisable trésor de chaleur, sans en récupérer jamais. Une telle proposition touche à la racine même de la Physique solaire et ne saurait éviter la critique; je saisis donc avec plaisir l'occasion que vous avez bien voulu m'offrir, d'aller au-devant des objections, en développant dans votre Revue l'exposé un peu concis de mes opinions, telles que je les ai présentées pour la première fois à la Société Royale.

Dès les premiers âges, l'homme a considéré avec un sentiment de respect et d'admiration notre grand luminaire, à qui nous devons, non seulement la lumière du jour, mais aussi la chaleur féconde dont nous vivons, qui revêt de verdure nos collines, fait couler nos rivières, et sans laquelle la Terre ne saurait produire notre nourriture animale et végétale.

Lorsque nous employons, pour notre confort ou notre industrie, le feu du bois ou de la houille, la science moderne nous apprend que nous ne faisons qu'utiliser les rayons solaires accumulés, par les procédés de la végétation, dans nos forêts ou dans celles des âges géologiques, alors que nos houillères étaient le théâtre du développement d'une puissante nature tropicale. Cette puissance des rayons solaires avait été soupçonnée, avant que la science en eût découvert la signification réelle, par des hommes qui voyaient loin, tels que Georges Stephenson; interrogé sur ce qu'il considérait comme la cause première du mouvement de ses locomotives, Stephenson répondait : « Je pense que ce sont les rayons du Soleil mis en bouteilles » (*the bottled up rays of the Sun*). »

A l'exception de nos houillères, de quelques substances combustibles élémentaires telles que le soufre, et de ce que nous appelons les métaux précieux, notre

Terre est essentiellement formée de corps composés. C'est ainsi que les rivières, les lacs et l'Océan, sont formés d'hydrogène oxydé provenant d'une combustion très énergique; que la croûte terrestre est composée de quartz (combinaison de silicium et d'oxygène), de calcaire (combinaison de calcium et de carbone oxydés) et d'autres métaux, tels que le magnésium, l'aluminium ou le fer, oxydés et combinés entre eux. Nous pouvons donc, en faisant abstraction des quelques substances énumérées plus haut, considérer notre Terre, à sa surface du moins, comme un immense bloc de *scories* qui, s'il était abandonné à lui-même, ne tarderait pas à devenir extrêmement froid, sans vie et sans animation d'aucune sorte.

Il est vrai qu'il existe encore un précieux trésor de chaleur dans l'intérieur de la Terre, qui se trouve, d'après quelques géologues, à l'état de fusion, et qui doit être certainement très chaud; mais cette chaleur intérieure ne saurait nous être d'aucune utilité, à cause de la faible conductibilité de la croûte terrestre, seule voie, à l'exception des actions volcaniques, par laquelle elle puisse se communiquer aux êtres qui vivent à la surface de la Terre.

On peut se faire une idée de la chaleur que reçoit chaque année la surface de la Terre, par ce fait qu'elle est plus d'un million de fois plus considérable que celle que pourrait produire l'extraction annuelle de la houille, qui s'élève à 280 000 000 de tonnes environ.

Si nous dépendons à ce point, pour notre existence même, de la radiation solaire, nous ne pouvons prétendre être intéressés que de loin à la Physique solaire; la question de savoir si et comment l'énergie du Soleil, dont proviennent ses rayons lumineux, calorifiques et chimiques, est susceptible de se maintenir, présente, pour l'avenir de nos descendants, autant d'intérêt que la conservation de nos héritages.

Si la quantité de chaleur, ou plus exactement d'énergie, que reçoit chaque année notre globe, est considérable en comparaison des grandeurs terrestres, l'énergie répandue dans toutes les directions par le Soleil nous frappe comme une immensité presque inconcevable.

La quantité de chaleur rayonnée par le Soleil a été évaluée approximativement, au moyen du pyrhéliomètre de Pouillet et des actinomètres d'Herschel, à 49 millions de calories par mètre carré de sa surface et par heure : sous une autre forme plus saisissante, les 280 000 000 de tonnes de houille que nous extrayons chaque année ne suffiraient, si on les brûlait parfaitement à la surface du Soleil, à maintenir son rayonnement que pendant un quarante-millionième de seconde; ou encore, une masse de houille grosse comme la Terre ne suffirait à conserver l'énergie solaire que pendant trente-six heures.

Si le Soleil était entouré d'une sphère d'un rayon égal à la distance du Soleil à la Terre, ou à 150 000 000 de kilomètres environ, toute cette immense quantité de chaleur serait interceptée; mais, le diamètre apparent de la Terre n'étant que de 70″, elle n'en peut intercepter que la 2250 millionième partie. En admettant que les autres corps planétaires absorbent environ dix fois plus de cette énergie que la Terre, il n'en subsiste pas moins ce fait important que les $\frac{224999999}{225000000}$ de l'énergie solaire se dissipent, rayonnés dans l'espace, absolument perdus en apparence pour le Soleil, et qu'il n'y en a que la 225 millionième partie d'utilisée ou d'interceptée.

Malgré cette énorme dépense de chaleur, la température du Soleil n'a pas diminué sensiblement depuis des siècles, si l'on néglige ses variations périodiques en relation, selon toute apparence, avec les taches du Soleil observées par Lockyer et autres, et notre esprit se pose forcément la question de savoir comment cette grande perte de chaleur peut être soutenue sans occasionner une diminution no-

table de la température du Soleil, même pendant la durée d'une vie humaine.

Parmi les hypothèses ingénieuses destinées à rendre compte de la conservation de la chaleur du Soleil, il faut citer celle de la contraction ou de la réduction graduelle du volume du Soleil, suggérée par Helmholtz. Mais on peut arguer, contre cette théorie, du fait que la chaleur ainsi produite se dégagerait dans la masse du Soleil et devrait être amenée à sa surface par la conductibilité, aidée peut-être par un phénomène de transport; or nous ne connaissons aucune matière qui soit d'une conductibilité suffisante pour transmettre une quantité de chaleur comparable tant soit peu à celle qui se perd par la radiation.

On a aussi invoqué l'action chimique entre les parties constituantes du Soleil; mais, dans ce cas encore, nous rencontrons la difficulté que les produits de cette action se seraient accumulés à la surface du Soleil et y auraient formé un obstacle à la continuation des phénomènes chimiques.

Ces difficultés ont amené sir William Thomson à l'hypothèse que la cause de la permanence de la température du Soleil pourrait se trouver dans l'existence de météorites, qui ne tomberaient pas de très loin dans le Soleil, comme l'avaient supposé Waterton et Mayer, mais qui circuleraient avec une vitesse acquise à des distances planétaires du Soleil. Ce savant démontre que chaque kilogramme de ces météorites qui tomberait dans le Soleil y dégagerait une grande quantité de chaleur, sans troubler l'équilibre planètaire. Mais, en considérant plus à fond l'énorme quantité de matière planétaire qui serait nécessaire pour maintenir la température du Soleil, sir William Thomson ne tarda pas à abandonner son hypothèse en faveur de celle d'une simple transmission de chaleur, de l'intérieur du Soleil à sa surface, au moyen de courants de transport : cette dernière hypothèse est actuel-

lement admise par le professeur Stokes et d'autres physiciens éminents.

Cette théorie a certainement l'avantage d'attribuer, à l'intérieur de la masse solaire, la plus grande somme possible de chaleur, puisqu'elle suppose que cette masse consiste, en grande partie, en un fluide porté à une température telle que, s'il était dégagé en un point quelconque de la pression qui l'entoure, ce fluide éclaterait en gaz d'une température très inférieure, mais encore élevée. On suppose qu'une matière fluide de cette espèce, c'est-à-dire arrivée à l'état que le professeur Thomas Andrews, de Belfast, désigne sous le nom d'*état critique,* se trouve continuellement élevée à la surface du Soleil, au moyen de courants de transport ou de circulation, c'est-à-dire par les courants qui se forment naturellement, lorsqu'une substance fluide est refroidie à sa surface inférieure, et plonge après s'être refroidie, pour faire place à la matière qui monte à une température relativement élevée. C'est par des courants de ce genre que la température d'une salle est généralement plus élevée au plafond qu'au plancher, et que, si l'on plonge un thermomètre dans un réservoir d'eau chauffée, la température se trouve un peu plus élevée à la surface que vers le fond.

Ces courants de transport sont dus à une prépondérance des courants descendants sur les courants ascendants; mais, à cause de la faiblesse de cette différence et du mélange des courants ascendants et descendants, ils sont, en général, très lents. C'est à cause de cette lenteur qu'il est essentiel, dans tous les appareils de chauffage, d'avoir recours, soit à une agitation artificielle, soit à des compartiments de séparation entre les courants ascendants et descendants, si l'on veut rendre efficace la transmission de la chaleur par transport.

Dans l'hypothèse d'un Soleil fluide, une autre difficulté se présente, de ce fait que la masse liquide est

enveloppée d'une atmosphère gazeuse qui, bien qu'ayant une épaisseur de plusieurs milliers de kilomètres, ne peut représenter qu'un emmagasinement de chaleur relativement très faible. On peut, il est vrai, supposer des courants de transport très actifs, à la fois dans l'atmosphère gazeuse et dans l'océan fluide qu'elle recouvre; mais la surface de ce fluide doit nécessairement constituer une barrière entre les deux systèmes véhicules, et, d'autre part, l'action de transport de l'atmosphère gazeuse, c'est-à-dire celle des simples courants de bas en haut occasionnés par le refroidissement de la surface, ne saurait être assez puissante pour troubler suffisamment la surface liquide, parce que les courants descendants auraient, avant d'atteindre cette surface, largement le temps de se mêler aux courants ascendants qui les environnent, et auraient, par conséquent, atteint leur minimum d'intensité en arrivant à la surface liquide.

En ce qui concerne la masse liquide, elle atteindrait sa plus grande puissance calorifique au point critique, c'est-à-dire quand elle se trouverait dans un état tel que la moindre diminution de la pression qui l'entoure la ferait éclater en gaz; mais, si l'on considère que, par des phénomènes de conductibilité et de transport, la masse liquide a dû, dans la suite des temps, acquérir, jusqu'à une profondeur très considérable, une température sensiblement uniforme, on voit que le liquide intérieur, soumis à sa propre pression qui s'ajoute à celle de l'atmosphère gazeuse qui la surmonte, se trouvant dans la condition d'un fluide ordinaire, l'état critique ne doit se manifester essentiellement qu'à la surface.

Il se présente des conditions analogues à celles que nous venons de décrire dans une chaudière à haute pression, avec son eau chaude et son atmosphère de vapeur. Supposons que l'on retire le feu de cette chaudière et qu'on laisse sa surface exposée à un rayonnement actif

dans l'espace : quels sont les phénomènes que nous pourrions observer, à travers une glace épaisse insérée sur le côté de la chaudière près du niveau de cette eau, éclairée, par exemple, au moyen d'une lampe électrique? La perte de chaleur par le rayonnement de la chaudière donnerait naissance à des courants de transport et à une condensation partielle de l'atmosphère de vapeur; et si le mouvement de l'eau était rendu visible au moyen d'une matière colorante, nous observerions, dans la masse fluide, des courants de transport séparés et distincts de ceux qui se produisent dans la masse gazeuse. Mais ces courants de transport n'occasionneraient aucune perturbation visible à la surface du liquide, qui se présenterait au regard unie comme un miroir; c'est seulement dans le cas où la pression de la vapeur serait abaissée en un point de la surface qu'une partie de l'eau se vaporiserait instantanément et occasionnerait un soulèvement violent du liquide.

Les taches noires du Soleil semblent indiquer des commotions de ce genre, mais elles ne résultent évidemment pas de simples courants de transport, car, s'il en était ainsi, elles se répandraient indifféremment sur la surface entière du Soleil, tandis que les observations faites au moyen du télescope ont montré qu'elles se présentent presque exclusivement en bandes situées, de chaque côté du Soleil, entre l'équateur et les zones polaires. La présence de ces taches s'expliquerait d'une manière satisfaisante, si nous pouvions admettre l'existence de courants latéraux violents, s'écoulant des surfaces polaires vers l'équateur. Ces courants latéraux occasionneraient dans l'atmosphère solaire des cyclones, ou des tourbillons de mélange, avec une atmosphère inférieure et plus dense, composée probablement de vapeurs métalliques; cette action de tourbillon, agissant de haut en bas, diminuerait la pression sur l'océan fluide, et donnerait lieu vers l'extérieur à des explosions gigantesques, projetant l'atmo-

sphère du Soleil bien au delà de la photosphère, avec une vitesse qui se mesure, d'après Lockyer, par des milliers de kilomètres à la seconde. On verra, d'après ce qui suit, comment, selon mes vues, ces tourbillons devraient nécessairement se manifester dans les régions intermédiaires du Soleil.

Mais en supposant que, malgré les difficultés qui viennent d'être signalées, les courants de transport suffisent à effectuer un déplacement de la chaleur interne du Soleil à sa surface avec assez de rapidité pour compenser l'énorme perte de chaleur effectuée par son rayonnement, nous n'aurions acquis que la pauvre satisfaction de savoir que la provision d'énergie du Soleil peut durer plus longtemps qu'on n'aurait pu s'y attendre; on obtiendrait, au contraire, une solution complète du problème, au moyen d'une théorie suivant laquelle on expliquerait comment l'énergie rayonnante, que l'on suppose actuellement dissipée dans l'espace et irrévocablement perdue pour notre système solaire, pourrait être arrêtée et ramenée sous une autre forme au Soleil lui-même, pour y continuer le travail de la radiation.

Il y a quelque six ans, il me vint à l'esprit qu'une telle solution du problème solaire pourrait bien ne pas être impossible; bien que je ne puisse me réclamer d'une connaissance particulière des complications de la physique du Soleil, j'ai néanmoins suivi ses progrès, et je me suis en outre engagé dans quelques expériences de Physique ayant trait à cette question. Ces études et ces expériences ont affermi ma confiance et m'ont amené à exposer mes idées, non sans quelque hésitation, à la pierre de touche de la critique scientifique.

Pour les besoins de ma théorie, il faut supposer l'espace stellaire rempli d'une matière gazeuse très raréfiée, renfermant du carbone, de l'hydrogène, de l'oxygène, de l'azote, libres et combinés, et quelques corpuscules so-

lides sous forme de poussières; dans cette hypothèse, chaque corps planétaire attirerait autour de lui une atmosphère dont la densité dépendrait de sa puissance d'attraction relative, et il ne serait pas déraisonnable d'admettre que les gaz les plus lourds et les moins diffusibles formeraient la base de ces atmosphères locales; en fait, ces atmosphères seraient composées principalement d'azote, d'oxygène et d'acide carbonique, tandis que l'hydrogène et ses composés prédomineraient dans l'espace.

En faveur de mes idées, je ferai remarquer qu'en admettant la théorie moléculaire des gaz telle que l'ont établie Clausius, Clerk Maxwell et Thomson, il serait difficile d'assigner une limite à une atmosphère gazeuse dans l'espace, et que plusieurs savants, parmi lesquels je citerai Grove, Humboldt, Zöllner et Mathieu Williams, n'ont pas hésité à affirmer l'existence d'un espace rempli de matière : Newton lui-même, comme nous l'apprend le Dr Sterry Hunt dans un Mémoire intéressant que je viens seulement de recevoir, a exprimé des idées favorables à cette hypothèse.

L'histoire du Mémoire de Newton est remarquable et des plus intéressantes : lu, les 9 et 16 décembre 1675, devant la Société Royale, ce Mémoire resta inédit jusqu'en 1757, époque à laquelle il fut imprimé par Birch, secrétaire de la Société, dans le 3e Volume de son *Histoire de la Société Royale,* mais sans attirer l'attention. Ce Mémoire fut publié de nouveau, en 1846, dans le *Philosophical Magazine,* à l'instigation d'Harcourt; mais, cette fois encore, il n'excita pas l'intérêt, et maintenant, il y a quelques mois à peine, c'est un savant de l'autre côté de l'Atlantique qui ramène au pays de Newton son ouvrage oublié ou presque dédaigné depuis deux cents ans.

Voici comment s'exprime le Dr Sterry Hunt :

Newton, dans son hypothèse, imagine « un milieu éthéré d'une » constitution très analogue à celle de l'air, mais beaucoup plus

» raréfié, plus subtil et plus élastique... Mais il ne faut pas sup- » poser, dit-il, que ce milieu soit formé d'une matière uniforme; » il est, au contraire, composé en partie du corps phlegmatique » fondamental de l'éther, en partie d'autres esprits éthérés, » comme l'air est composé du corps phlegmatique de l'air mé- » langé à des vapeurs et à des exhalaisons diverses. » Newton suggère en outre, dans son hypothèse, que cet esprit complexe ou éther, qui, par son élasticité, s'étend dans l'espace tout entier, est animé de variations et de mouvements incessants, « car la nature » est un travailleur cyclique (*circulatory*) perpétuel, engen- » drant : des fluides des solides et des solides des fluides, des » corps fixes des volatils et des volatils des fixes, des substances » subtiles des grossières, et des grossières des subtiles, des sub- » stances destinées à monter pour former les liquides (*juices*), » au-dessus de la Terre, les rivières et l'atmosphère, et, comme » conséquence, d'autres qui descendent pour reformer les pre- » mières. Et il se peut que, comme la Terre, le Soleil s'imbibe » copieusement de cet esprit pour conserver son éclat et empê- » cher les planètes de s'écarter plus loin de lui; et ces planètes » donnent à penser que cet esprit amène ou porte en lui, à la » fois, le combustible du Soleil et le principe matériel de la vie, » et que le vaste espace éthéré, qui s'étend entre les étoiles et » nous, a pour objet d'offrir un dépôt suffisant à cet aliment du » Soleil et des planètes.... Ainsi se peut-il que toute chose » soit engendrée de l'éther. »

Si, à l'époque de Newton, la Chimie avait été comprise comme de nos jours, et s'il avait été armé de cette merveille des instruments scientifiques modernes, le spectroscope, descendant direct de sa propre analyse du spectre, il ne semble pas douteux que l'auteur des lois de la gravitation n'eût développé ses pensées sur le combustible du Soleil au point de leur donner la forme d'une découverte scientifique plutôt que d'une pure spéculation.

Voici, néanmoins, une preuve que l'espace interstellaire est rempli de matière raréfiée, ne reposant pas seulement sur le fondement incertain d'une hypothèse. Nous recevons, de temps en temps, sur notre Terre, des visiteurs célestes appelés *météorites :* on sait qu'ils voyagent

en grandes masses confuses autour du Soleil, dans des orbites qui coupent en certains points celui de la Terre. Lorsque, dans leurs trajectoires, ces météorites traversent la partie la plus dense de notre atmosphère, elles deviennent incandescentes, et sont alors ce que l'on désigne sous le nom populaire d'*étoiles tombantes*. Dans certains cas, elles méritent vraiment ce nom, parce qu'elles tombent réllement sur la Terre, où elles ont été livrées encore chaudes à l'étude des savants. Le Dr Flight vient de présenter, tout récemment, à la Société Royale, l'analyse du gaz occlus dans une de ces météorites; sa composition est la suivante :

Acide carbonique (CO^2).............	0,12
Oxyde de carbone (CO).............	31,88
Hydrogène (H).....................	45,79
Gaz des marais (CH^4)...............	4,55
Azote (Az).........................	17,66
	100,00

L'absence de vapeur d'eau dans ce gaz paraît surprenante, car il s'y trouve beaucoup d'hydrogène et d'oxygène en combinaison avec le carbone; mais, peut-être, la vapeur d'eau a-t-elle échappé à l'analyse, ou a-t-elle été expulsée plus que les autres gaz par la chaleur externe, lors du passage de la météorite à travers notre atmosphère. On est d'accord pour admettre que les gaz que l'on trouve occlus dans les météorites ne peuvent y pénétrer pendant la période très courte de leur passage dans l'atmosphère; s'il existait un doute à ce sujet, il ne saurait persister en présence de ce fait, que le gaz occlus est principalement de l'hydrogène, qui ne se rencontre pas en quantité appréciable dans notre atmosphère.

L'analyse spectrale fournit encore d'autres preuves que l'espace stellaire est rempli d'une matière gazeuse, et il résulte, des recherches du Dr Huggins et d'autres, que

le noyau des comètes renferme une grande quantité du gaz occlus dans les météorites, composé de carbone, d'hydrogène, d'azote et probablement d'oxygène; ces noyaux, d'après les hypothèses de Dewar et de Liveing, renferment aussi des composés azotés, tels que le cyanogène.

On oppose, à l'hypothèse d'un espace interplanétaire rempli de gaz, cette considération, que la présence de la matière ordinaire occasionnerait un ralentissement sensible des mouvements planétaires, dont on aurait déjà dû s'apercevoir; mais, si l'on suppose que la matière remplissant l'espace est un fluide presque parfait, non limité par des surfaces inflexibles, on peut démontrer, par des considérations purement mécaniques, que le ralentissement par le frottement d'un milieu aussi atténué serait, en réalité, très faible, même aux vitesses planétaires.

On peut encore objecter que, si les idées que j'expose relativement à la distribution des gaz étaient justes, le Soleil devrait attirer à lui la masse des gaz les moins diffusibles, et par conséquent les plus lourds, tels que l'acide carbonique, l'oxyde de carbone, l'oxygène et l'azote, tandis que l'analyse spectrale a, au contraire, démontré la prédominance considérable de l'hydrogène autour du Soleil.

Pour expliquer cette anomalie apparente, on peut, tout d'abord, démontrer que la température du Soleil est tellement élevée que les gaz composés, tels que l'acide carbonique et l'oxyde de carbone, ne sauraient y subsister, parce que leur point de dissociation est bien inférieur à la température solaire. En fait, M. Lockyer doute qu'aucun métalloïde puisse exister à cette température, bien que le Dr Draper ait affirmé la présence de l'oxygène dans la photosphère du Soleil. Il doit pourtant y avoir, au delà de cette limite thermique, des régions où l'existence de ces gaz ne saurait être compromise par la chaleur; c'est là que s'accumuleraient sans doute les gaz relative-

ment lourds qui constituent notre atmosphère, s'il ne s'y manifestait pas une certaine action d'équilibre.

Je vais développer maintenant une considération d'une importance capitale dans mon argumentation, et sur la justesse de laquelle s'appuiera la preuve des conclusions qui vont suivre.

Le Soleil accomplit une révolution autour de son axe en vingt-cinq jours, et, son diamètre étant de 1420000^{km}, il en résulte que la vitesse tangentielle à sa circonférence atteint 200^{km} par seconde, ou la valeur à laquelle s'élèverait la vitesse tangentielle à la surface de la Terre, si elle accomplissait sa révolution en cinq heures au lieu de vingt-quatre. Cette grande vitesse de rotation du Soleil doit occasionner un soulèvement équatorial de son atmosphère, auquel Mairan attribuait, en 1730, l'apparition de la lumière zodiacale. Laplace rejeta cette explication, en se fondant sur ce que la lumière zodiacale s'étend autour du Soleil bien au delà de la Terre, tandis que le soulèvement équatorial de l'atmosphère solaire, dû à la rotation de cet astre, ne saurait dépasser les $\frac{9}{10}$ de la distance de Mercure au Soleil; mais il faut se rappeler que Laplace basait ses calculs sur l'hypothèse généralement admise d'un espace stellaire vide (occupé seulement par un éther imaginaire) et l'on peut démontrer que le résultat de la rotation du Soleil serait très différent dans l'hypothèse d'un milieu matériel indéfiniment étendu. Dans ce cas, les pressions de ce milieu s'équilibreraient tout autour du Soleil, qui agirait mécaniquement, sur la matière flottante qui l'environnerait, à la façon d'un ventilateur attirant cette matière vers ses surfaces polaires et la projetant de ses surfaces équatoriales, comme un courant continu en forme de disque.

Par cette action de ventilateur, l'hydrogène, les hydrocarbures et l'oxygène seraient aspirés en quantités énormes vers les surfaces polaires du Soleil; en s'ap-

prochant graduellement du Soleil, ces gaz passeraient, de leur état d'atténuation extrême et de froid intense, à un état de compression accompagné d'un accròissement de température, jusqu'à ce que, parvenus aux environs de la photosphère, ils éclatassent en flammes, avec un immense dégagement de chaleur et une élévation de température en rapport avec leur point de dissociation à la densité solaire. Le résultat de cette combustion serait la formation de vapeur d'eau et d'acide carbonique, qui, cédant à l'influence de la force centrifuge, s'écouleraient vers l'équateur du Soleil pour en être projetés dans l'espace.

L'importance de cette action centrifuge, pour l'établissement de ma théorie, est telle que je ne considère pas comme déplacé d'examiner un instant ce problème au point de vue mathématique. Considérons l'état de deux masses gazeuses égales situées à égale distance du centre du Soleil, l'une dans la direction de l'équateur et l'autre dans l'axe des pôles; ces deux masses subiront également l'attraction solaire et s'équilibreront, en ce qui concerne l'action de la gravitation; mais la première masse sera soumise à une autre force, celle de l'action centrifuge, qui, si petite qu'elle soit en comparaison de l'énorme attraction du Soleil, détruira néanmoins l'équilibre et déterminera, dans la masse gazeuse située sur l'axe des pôles, un mouvement vers le Soleil, et, dans la masse équatoriale, un mouvement vers l'espace. Cette même action se fera sentir de nouveau sur les gaz qui viendront prendre la place de ces masses, et il en résultera un courant continu, dont la vitesse dépendra de celle de la rotation du Soleil. A cause de la grandeur de ses proportions, le courant équatorial ainsi engendré s'écoulera dans l'espace jusqu'à une distance pratiquement illimitée.

La question qu'il reste maintenant à résoudre est la sui-

vante : que deviennent les produits de la combustion ainsi restitués à l'espace? Ils devraient, apparemment, changer la condition du milieu stellaire, en la rendant de plus en plus neutre; mais je pense, au contraire, qu'il est possible, je dirais plus, qu'il est probable, que la radiation solaire ramène ces composés à leurs éléments primitifs, par une action de dissociation, accomplie aux dépens de cette énergie solaire que nous considérons aujourd'hui comme invariablement perdue, ou, suivant l'expression consacrée, comme dissipée dans l'espace.

D'après les lois de la dissociation, telles qu'elles ont été développées par Bunsen et Sainte-Claire Deville, le point de dissociation des corps composés dépend, à la fois, de la température et de la pression. D'après Sainte-Claire Deville, la tension de dissociation de la vapeur d'eau, à la pression atmosphérique et à la température de 2800°, est de 0,5, c'est-à-dire que, dans ces conditions, la moitié de la vapeur resterait sans se décomposer et l'autre moitié se dissocierait en un mélange mécanique d'hydrogène et d'oxygène; mais, d'autre part, la température de dissociation s'élève ou s'abaisse avec la pression, comme la température de saturation de la vapeur d'eau.

On peut, par conséquent, concevoir que la photosphère du Soleil soit portée, par la combustion, à une température supérieure à 2800°, bien que la dissociation puisse s'opérer dans l'espace à une température moins élevée. Cette température de 2800° suffit parfaitement à rendre compte de l'importance et du caractère de la radiation solaire, pourvu que l'on veuille bien ne pas oublier que l'atmosphère lumineuse peut avoir plus de 1500^{km} d'épaisseur, et que la flamme de l'hydrogène et des hydrocarbures des régions supérieures de cette zone est transparente pour l'énergie rayonnante produite dans les couches inférieures, de sorte que la puissance totale de la radiation provient plutôt de la grande masse de matière

en combustion que de l'intensité de la température à la surface du Soleil.

Les recherches de Sainte-Claire Deville ne se sont rapportées qu'à des chaleurs mesurées au moyen de pyromètres; elles ne se sont pas étendues aux effets de la chaleur rayonnante. Le Dr Tyndall a démontré, dans ses importantes recherches, que la vapeur d'eau et les autres gaz composés interceptent la chaleur rayonnante à un degré des plus remarquables; et il existe encore d'autres preuves que l'énergie rayonnée par une source très active possède une puissance de dissociation hors de toute comparaison avec la température à laquelle le composé dissocié se trouve élevé sous son influence. C'est ainsi que l'acide carbonique et l'eau sont dissociés, dans les cellules des feuilles, sous l'influence des rayons directs du Soleil, à la température ordinaire de l'été, et les expériences auxquelles je me suis livré depuis près de trois ans (1) tendent à prouver que cette dissociation peut aussi se produire sous l'influence du rayonnement d'un arc électrique, bien que l'on puisse à peine en percevoir la valeur.

Les points de dissociation de la vapeur d'eau et de l'acide carbonique peuvent d'ailleurs être déterminés expérimentalement : cette détermination avait attiré, il y a quelques années, mon attention, mais j'ai hésité à publier les résultats qualitatifs que j'ai obtenus, dans l'espoir de pouvoir arriver à des données quantitatives.

Mes expériences consistaient dans l'emploi de tubes en verre munis d'électrodes en platine et remplis de vapeur d'eau ou d'acide carbonique; les tubes renfermaient de la soude caustique, pour pouvoir régler, en les chauffant, la pression de la vapeur. En plongeant une des extrémités

(1) Voir *Proceedings of the Royal Society*, vol. XXX, mars 1880, et le Mémoire lu le 1er septembre 1881 devant la section A de l'Association Britannique, inséré dans le *Report*.

du tube rempli de vapeur d'eau dans un mélange réfrigérant de glace et de chlorure de calcium, on abaissait sa température à -32°, qui correspond, d'après Regnault, à une tension de vapeur de $\frac{1}{1800}$ d'atmosphère. Le tube étant ainsi refroidi, on ne pouvait y déterminer aucune décharge lente d'électricité en réunissant les deux électrodes aux pôles d'une petite bobine d'induction. J'exposais alors l'extrémité du tube qui sortait du mélange réfrigérant au rayonnement solaire, dans un beau jour d'été, après avoir eu soin de placer derrière ce tube une surface de papier blanc; en faisant passer un courant d'induction dans ces tubes après quelques heures d'exposition, j'obtenais une décharge, apparemment celle du vide hydrogéné. Cette expérience, plusieurs fois répétée, m'a démontré, d'une façon que je considère comme certaine, que la vapeur d'eau avait été dissociée par l'exposition au rayonnement solaire. Les tubes à acide carbonique m'ont donné pourtant des résultats moins certains. Non content de ces résultats qualitatifs, je pris les mesures nécessaires pour recueillir les gaz ainsi produits au moyen d'une pompe de Sprengel, mais il me fut impossible de trouver le temps de poursuivre ces recherches; j'espère les reprendre bientôt, car je pense que ces travaux pourront, indépendamment de la question que je traite en ce moment, étendre utilement notre connaissance des lois de la dissociation.

On peut faire remarquer ici que, d'après le professeur Stokes, les rayons ultraviolets sont en grande partie absorbés en passant dans un verre transparent, et qu'il en résulte qu'une faible partie seulement des rayons chimiques traversait le verre des tubes soumis à mes expériences pour opérer le travail de dissociation. Cette circonstance défavorable ne sert qu'à donner plus de valeur aux faits observés, en même temps qu'elle semble apporter une preuve nouvelle de ce fait, énoncé pour la pre-

mière fois par Draper et corroboré par mes expériences sur les plantes, que la puissance de dissociation de la lumière n'est pas limitée aux rayons ultraviolets, mais dépend surtout, dans son action sur les végétaux, des rayons jaunes et rouges.

Admettons, pour notre thèse actuelle, que la dissociation de la vapeur d'eau s'est réellement accomplie dans les expériences décrites plus haut, et supposons, en outre, l'espace stellaire rempli de vapeurs aqueuses et autres, à une pression ne dépassant pas la $\frac{1}{2000}$ partie de celle de notre atmosphère; il semble raisonnable de supposer, dans ce cas, que ces vapeurs se dissocieraient sous l'action des rayons du Soleil, dont l'énergie serait ainsi utilisée. La présence de l'azote à côté de la vapeur d'eau et de l'acide carbonique ne servirait qu'à faciliter leur décomposition, à cause de la formation simultanée de composés hydrocarburés et azotés, par la combinaison de l'hydrogène à l'état naissant et de l'azote avec le carbone, semblablement à ce qui se passe dans la végétation.

Il n'est pas nécessaire d'ailleurs de supposer que toute l'énergie rayonnée par le Soleil dans l'espace soit interceptée par le travail de dissociation, car il suffirait de restituer ainsi au Soleil une partie de sa chaleur pour suppléer à son rayonnement, le reste de son énergie étant absolument perdu. A cette perte d'énergie, il faudrait ajouter l'énergie dépensée à maintenir le courant de circulation, dépense qui ne doit guère être relativement plus considérable que celle qu'exige, sur la Terre, la production des marées, et que l'on peut supposer compensée, en ce qui concerne le ralentissement de la rotation du Soleil, par la contraction graduelle de cet astre.

Grâce à l'action de ventilateur qui résulte de la rotation du Soleil, les vapeurs dissociées aujourd'hui dans l'espace seront ramenées demain vers les surfaces polaires du Soleil; puis, échauffées par leur accroissement de den-

sité, elles éclateront en flammes, dès que leur densité et leur température auront atteint l'élévation nécessaire pour provoquer la combustion; mais chacun de ces cycles peut demander des années pour s'accomplir tout entier. La vapeur d'eau qui en résulte, l'acide carbonique et l'oxyde de carbone, seraient attirés vers les régions équatoriales, puis projetés de nouveau dans l'espace par la force centrifuge.

L'espace serait, d'après ces hypothèses, rempli de matières gazeuses en voie de décomposition par l'énergie rayonnante du Soleil, et l'existence de ces gaz fournirait une explication du spectre d'absorption du Soleil, dans lequel les raies de certaines substances peuvent se trouver entièrement neutralisées et perdues pour l'observation. En ce qui concerne les lourdes vapeurs métalliques dont le spectroscope a révélé la présence dans le Soleil, on suppose qu'elles forment une atmosphère solaire inférieure et plus dense, qui ne participe pas à l'entraînement de ventilateur, dont l'action n'affecte que l'atmosphère extérieure plus légère, composée principalement d'hydrogène.

Cette lourde atmosphère ne saurait participer à l'action de ventilateur qui agit sur la photosphère, plus légère, parce que cela ne pourrait se faire qu'en supposant que la densité du courant centripète fût, à des distances égales du centre du Soleil, la même, ou à peu près, que celle du courant centrifuge. Il est vrai que les produits de la combustion de l'hydrogène et les hydrocarbures sont plus denses que leurs constituants, mais cette différence peut être compensée par l'élévation de leur température au départ du Soleil, tandis que rien n'équilibrerait les vapeurs métalliques qui, dès lors, n'obéiraient qu'aux lois de la gravitation les ramenant au Soleil. Il doit d'autre part se produire, à la surface de contact des deux atmosphères du Soleil, une intermixture, origine des tourbillons et des phénomènes d'explosions que nous avons constatés précédemment dans les zones situées entre les pôles et l'équa-

teur du Soleil, où ils ont été, pour la première fois, observés et discutés par sir John Herschel; on peut appeler ces zones la *région des tempêtes* du Soleil. Quelques vapeurs lourdes, mêlées à ces tourbillons, puis entraînées mécaniquement par les gaz plus légers, peuvent donner naissance à cette poussière cosmique dont on observe parfois la chute en petites quantités sur notre Terre et que l'on assimilait jusqu'ici à des débris de météorites pulvérisées. La présence d'une atmosphère neutre intermédiaire, observée par sir John Herschel et appelée par lui la *pénombre*, paraît empêcher toute intermixture excessive entre l'atmosphère calorifique du Soleil et les vapeurs métalliques inférieures.

Comme l'ensemble du système solaire se meut dans l'espace avec une vitesse que l'on estime à 240000000 de kilomètres par an, ou au quart environ de la vitesse de la Terre dans son orbite, il se peut que la condition du combustible gazeux qui alimente le Soleil varie suivant l'état de décomposition d'autres corps célestes étrangers à notre système, et qu'il se produise ainsi, entre notre Soleil et ces corps, une action réflexe incessante. Ne pourrait-on pas attribuer à ces différences dans la qualité du combustible solaire les variations observées dans la chaleur du Soleil? Ne pourrait-on pas attribuer à des variations de ce genre dans l'état thermique de la photosphère les convulsions extraordinaires qui nous sont révélées par les taches du Soleil?

Les hypothèses que je viens d'invoquer ne sauraient être acceptées qu'à la condition de fournir une explication des phénomènes encore quelque peu mystérieux de la lumière zodiacale et des comètes.

En ce qui concerne la lumière zodiacale, nous pouvons revenir aux idées de Mairan, en répondant à l'objection de Laplace par l'hypothèse d'un écoulement continu de l'équateur du Soleil; la luminosité de ce

courant serait due à des particules de poussière réfléchissant la lumière du Soleil, ou à un phénomène de phosphorescence. Mais il existe une autre cause de la luminosité de ces particules, bien digne d'une considération attentive: chacune de ces particules serait électrisée par le frottement des gaz pendant son accélération, et sa tension électrique serait considérablement augmentée par son éloignement forcé du Soleil, de la même manière que le Dr Werner Siemens a constaté une tension électrique considérable dans la fine poussière du désert, au sommet de la pyramide de Chéops. Ne pourrait-on pas attribuer la lumière zodiacale à une lente décharge de l'électricité de ces poussières vers le Soleil (1)? L'existence de cette décharge électrique ne pourrait-elle pas expliquer la grande différence de potentiel entre le Soleil et la Terre que l'on peut supposer baignée par le courant rayonnant du Soleil? L'existence de ce courant radial ne nous fournirait-elle pas une explication de ce fait, que l'hydrogène, si abondamment répandu dans l'espace, est presque absent de notre atmosphère, où il est remplacé par l'acide carbonique et la vapeur d'eau, qui nous seraient ainsi envoyés directement par le Soleil? La rotation de la Terre donne naissance, mais en de bien moindres proportions, à une action analogue, lorsqu'elle produit une décharge d'électricité du courant qui sort des régions équatoriales vers les pôles, où l'atmosphère offre le moins de résistance au courant de retour. On expliquerait facilement de cette manière le phénomène des aurores boréales.

Ce dégagement perpétuel des matériaux du Soleil ne saurait manquer d'exercer une influence considérable sur les conditions géologiques de notre Terre. Les géologues reconnaissent depuis longtemps la difficulté d'expliquer la provenance de l'énorme quantité d'acide carbo-

(1) *Gesammelte Abhandlungen und Vorträge*, von Dr Werner Siemens; Berlin, J. Springer, 1881.

nique qui a dû se présenter, à une certaine époque, dans notre atmosphère, pour former, avec la chaux, ces gigantesques lits de dolomite et de craie qui composent en grande partie la croûte terrestre. On a calculé que, si cette quantité d'acide carbonique s'était trouvée présente en même temps dans notre atmosphère, elle y aurait occasionné une pression élastique cinquante fois plus grande que la pression atmosphérique actuelle; et l'on doublerait probablement cette pression, si l'on y ajoutait l'acide carbonique qui a dû être absorbé par la végétation pour former nos houillères. Or la vie animale, dont nous trouvons des traces abondantes dans nos couches carbonifères, n'aurait pas pu se manifester dans de pareilles conditions; de sorte que nous sommes presque forcés de conclure que cet acide carbonique provenait d'une source extérieure à la Terre.

Il me semble que la théorie que j'invoque fournirait une solution admissible de ce problème géologique. Notre Terre, située dans le courant des produits de la combustion du Soleil, ou comme dans la cheminée du Soleil, recevrait chaque jour sa quote-part d'acide carbonique dont notre atmosphère locale s'assimilerait la quantité nécessaire pour y maintenir une tension de la vapeur acide carbonique capable d'équilibrer celle du courant solaire; nous recevrions ainsi chaque jour, aussi régulièrement que le pain frais de nos boulangers, notre part de ce constituant important de notre atmosphère qui, d'après une communication de M. Reiset, présentée à l'Académie des Sciences de Paris par M. Dumas, le 6 mars dernier, s'y maintiendrait à la dose constante de $\frac{3}{10000}$ en volume. La densité de la vapeur d'eau se maintiendrait constante dans notre atmosphère par un phénomène analogue, et son flux ou son reflux de notre atmosphère serait déterminé par la température de la surface de la Terre.

Il importe aussi de montrer comment le phénomène des comètes peut s'harmoniser avec mes hypothèses, et j'espère que ces visiteuses d'occasion fourniront, en faveur de mes idées, des preuves positives.

Les astronomes physiciens nous apprennent que le noyau d'une comète consiste en une agrégation de pierres semblables à des météorites. Admettons cette hypothèse, et supposons que ces pierres aient absorbé, dans les espaces stellaires, un volume de gaz équivalent à six fois le leur à la pression atmosphérique; quel sera l'effet d'un amas de pierres aussi divisées s'avançant vers le Soleil avec une vitesse qui peut atteindre, au périhélie, la rapidité prodigieuse de 590^{km} par seconde (comète de 1845), trente-trois fois plus grande que la vitesse de la Terre autour du Soleil? Il paraît évident que l'entrée de cette masse dans une atmosphère comparativement dense doive être accompagnée d'une élévation de température, par la résistance du frottement et la condensation due à l'attraction. Arrivée à un certain degré, la température doit occasionner l'ignition de ces pierres et la chaleur ainsi produite en chasser les gaz occlus, qui, à une pression trois mille fois plus faible que celle de notre atmosphère, occuperaient alors un volume 6×3000 ou 18000 fois plus grand que celui du noyau. Ces gaz sortiraient dans toutes les directions, mais ils ne deviendraient visibles que dans la trajectoire suivant laquelle ils rencontreraient l'atmosphère intraplanétaire, en y formant une zone de combustion intense, telle que le Dr Huggins vient de l'observer autour d'une des faces du noyau, évidemment autour de sa face en avant sur la trajectoire. Le noyau émettrait alors une lumière originelle, tandis que la queue pourrait ne consister qu'en une poussière stellaire, rendue lumineuse par la réflexion des lumières du Soleil et de la comète, ainsi que l'ont déjà prédit Tait, Tyndall et d'autres physiciens, en partant d'hypothèses différentes.

Bien que je ne puisse prétendre à une connaissance intime des phénomènes compliqués de la physique solaire, j'ai acquis depuis longtemps la conviction, dérivée principalement de ma familiarité avec quelques effets terrestres de la chaleur, que la prodigieuse dissipation de la chaleur solaire n'est pas nécessaire pour justifier les principes admis sur la conservation de l'énergie, mais qu'il se peut que la chaleur solaire soit arrêtée, puis restituée indéfiniment au Soleil, par une action analogue à celle des récupérateurs de chaleur, dans les machines à air chaud et dans les fours à gaz à régénérateurs. Les conditions fondamentales nécessaires à l'accomplissement de ce phénomène sont les suivantes :

1° Qu'il y ait de la vapeur d'eau et des composés du carbone, dans l'espace stellaire ou interplanétaire;

2° Que ces composés gazeux puissent être dissociés par l'énergie rayonnante du Soleil, lorsqu'ils se trouvent dans un état d'atténuation extrême;

3° Que les vapeurs ainsi dissociées soient attirées vers le Soleil par sa rotation, puis enflammées dans la photosphère et restituées à l'espace, à l'état de produits de combustion.

Trois semaines se sont écoulées depuis que je me suis hasardé à soumettre ces propositions à la Société Royale et à la critique des savants, et il serait sans doute intéressant pour vos lecteurs de savoir quellès ont été la nature de cette critique et la valeur des argumentations présentées pour ou contre ma théorie.

Des critiques ont été formulées par des mathématiciens et par des physiciens, mais elles ont porté, ce qui paraît assez singulier, sur le point de vue chimique de mon argumentation et non pas sur son côté mathématique; les chimistes, au contraire, ont exprimé des doutes au point de vue mathématique, tout en acceptant mes raisonnements en matière de chimie.

On a émis des doutes sur la suffisance des preuves que j'ai avancées de la dissociation des vapeurs d'eau et d'acide carbonique très raréfiées par l'énergie rayonnante du Soleil, et, en admettant la réalité de cette dissociation, sur la question de savoir si la quantité de chaleur ainsi restituée au Soleil pouvait suffire à la conservation de son rayonnement. J'ai admis, dans mon Mémoire, que mes propres expériences sur la dissociation des vapeurs dans les tubes raréfiés conduisent plutôt à des indications qu'à des démonstrations absolues, mais la valeur des indications favorables à mes idées a été depuis considérablement augmentée par des démonstrations chimiques de sources diverses; je n'en veux mentionner qu'une seule.

Le professeur Piazzi Smyth, astronome royal d'Écosse, d'accord avec le professeur Herschel, de Newcastle, a récemment présenté, à la Société Royale d'Édimbourg, une série de Mémoires très importants : *Sur les spectres des gaz dans les tubes à vide* (1), dont il a bien voulu me communiquer un exemplaire. Il résulte de ces Mémoires que les tubes à vapeur très raréfiée deviennent, après un long repos, pratiquement semblables aux tubes à hydrogène raréfié. Dans un autre Mémoire, présenté tout dernièrement à la Société Royale, le professeur Piazzi Smyth fournit une autre preuve importante de la présence de l'oxygène dans l'atmosphère extérieure du Soleil; il explique, en même temps, pourquoi cet important élément a échappé jusqu'ici à l'analyse du spectroscope. D'autres démonstrations de la présence de l'oxygène dans l'atmosphère solaire ont été données par le professeur Stoney, astronome royal d'Irlande, et par M. R. Meldola, dans un Mémoire publié, en juin 1878, dans le *Philosophical Magazine* (2).

(1) *On gazeous spectra in vacuum tubes;* Edinburgh, Heill and Co.

(2) *On the constitution of the lines forming the low temperature spectrum of oxygene.*

En ce qui concerne l'efficacité du courant centripète de vapeurs dissociées à conserver l'énergie solaire, le simple calcul suivant suffit à en démontrer la possibilité. Supposons que le courant qui s'écoule vers les pôles du Soleil s'enflamme dès qu'il atteint la densité de notre atmosphère, que sa vitesse soit alors de 30^m par seconde, celle des grands vents terrestres, et qu'il n'entre, dans sa composition, que $\frac{1}{20}$ d'hydrogène et de gaz des marais en proportions égales, les $\frac{19}{20}$ étant formés d'oxygène, d'azote et de composés neutres. On sait que chaque kilogramme d'hydrogène dégage en brûlant environ 34000^{cal}, et chaque kilogramme de gaz des marais 13000^{cal}, de sorte que le kilogramme du mélange de ces gaz en proportions égales dégagerait, par sa combustion parfaite, environ 23500^{cal}; si l'on considère que, d'après notre hypothèse, les matières combustibles ne constituent que la vingtième partie de la masse du courant gazeux centripète, on voit que chaque kilogramme de ce courant ne céderait au Soleil que 1175^{cal}. Sur chaque mètre carré de la surface du Soleil, il se brûlerait ainsi, par seconde, 30^{mc} de cette matière, pesant environ 40^{kg} et lui cédant, par conséquent, $40 \times 60 \times 60 \times 1175 = 179200000^{cal}$ par mètre carré et par heure. En supposant que le tiers seulement de la surface du Soleil puisse recevoir ainsi de la chaleur, cela équivaudrait à une restitution de chaleur au taux de 60000000 de calories environ par mètre carré de la surface totale du Soleil et par heure; or, d'après les mesures d'Herschel et de Pouillet, l'intensité de la radiation n'est que de 49000000 de calories par mètre carré; on voit qu'il n'est pas difficile de rendre compte ainsi de la conservation de l'énergie solaire.

Je tiens, d'autre part, à me défendre de l'opinion que semblent avoir émise certains critiques : que mon hypothèse équivaudrait à l'affirmation d'une sorte de mouvement perpétuel et serait par conséquent absurde. Il est bien entendu que le Soleil ne peut récupérer la chaleur rayonnée

par lui, et qui a été dépensée à l'accomplissement d'un travail; par exemple, la chaleur solaire dépensée, sur notre Terre, au développement de la végétation, doit rester absolument perdue pour le Soleil.

Le Mémoire que j'ai présenté à la Société Royale était accompagné d'un diagramme démonstratif de la couronne, représentant une accumulation de matières ignées sur la surface du Soleil, entourées de régions tourmentées, percées de tourbillons et d'explosions de vapeurs, et s'étendant suivant deux courants projetés de l'équateur dans l'espace, à une distance de plusieurs milliers de kilomètres. Je n'avais alors, pour justifier ce diagramme, que quelques indications données dans l'intéressant Ouvrage de M. R.-A. Proctor sur le Soleil. J'ai donc appris avec une grande satisfaction, par un témoin oculaire des plus autorisés, que mon diagramme imaginaire ressemblait beaucoup à la couronne observée en Amérique, à l'occasion de l'éclipse totale du Soleil, le 11 janvier 1880.

J'en ai dit assez, je pense, pour démontrer que la théorie que je me suis hasardé à présenter est, tout au moins, le résultat de longues réflexions; je puis ajouter que, depuis sa première publication, je n'ai pas trouvé de motifs qui puissent me faire rejeter aucune des mailles de la chaîne de mon raisonnement; je n'ai fait ici que chercher à renforcer cette chaîne par des faits et des explications nouvelles.

Si mes arguments arrivent à convaincre les personnes les plus aptes à les juger, ils serviront à justifier la pensée du poëte Addison :

The unwearied Sun from day to day
Does the Creator's power display;
And publishes to every land
The work of an Almighty Hand [1].

---

[1] Chaque jour, le retour du Soleil démontre le pouvoir du Créateur et fait briller dans chaque pays l'œuvre d'une main toute-puissante.

SYNTHÈSE D'ACIDES, D'ACÉTONES, D'ALDÉHYDES ET DE GLYCOLS DANS LA SÉRIE AROMATIQUE;

PAR M. E. BURCKER.

INTRODUCTION.

Dans la série aromatique, de même que dans la série grasse, les méthodes de synthèse mises en usage depuis plus de cinquante ans ont permis de réaliser la formation d'un très grand nombre d'acides à fonction simple et à fonction complexe; mais aucune de ces méthodes, surtout quand il s'agit des acides de cette dernière fonction, n'offre un caractère suffisant de généralité.

En 1877, MM. Friedel et Crafts (*Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. LXXXIV, p. 1392 et 1450) ont fait connaître une nouvelle méthode de synthèse qui, appliquée tout d'abord à la production de carbures d'hydrogène, a été successivement étendue par ces deux savants à celle des acétones, des nitriles et des acides dans la série grasse et surtout dans la série aromatique (*Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. LXXXV, p. 74 et 673; t. LXXXVI, p. 884 et 1368; t. LXXXVIII, p. 880) : elle est devenue de cette manière une méthode générale de synthèse organique. C'est ainsi qu'ils ont pu former un acide acétonique, l'acide orthobenzoylbenzoïque, obtenu déjà précédemment par Zincke, par oxydation du benzyltoluène (*Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, t. IV); c'est aussi à l'aide de cette méthode que j'ai pu

réaliser la synthèse d'un acide acétonique inconnu jusqu'à présent, acide que j'ai nommé *benzoylpropionique* et dont l'étude a été le point de départ du présent travail. Ce travail comprend deux séries d'expérimentations et de faits, se rattachant l'une à l'autre, mais assez distinctes néanmoins pour nécessiter sa division en deux parties.

Dans la première partie, j'ai exposé la formation synthétique de l'acide benzoylpropionique, l'étude de ses propriétés et celle de ses dérivés.

Dans la deuxième partie, j'ai fait voir comment on pouvait réaliser la production de ce même acide benzoylpropionique, en partant d'une acétone mixte, la phénylpropylkétone, que j'ai obtenue synthétiquement à l'aide de la méthode de MM. Friedel et Crafts. Cette acétone, à l'oxydation de laquelle j'ai fait servir l'action de l'acide chlorochromique, si bien étudiée par M. Etard, se transforme d'abord en une aldéhyde-acétone, et cette première expérience m'a conduit ensuite à la réalisation d'un procédé de préparation d'un glycol aromatique à la fois primaire et secondaire.

Avant de commencer cette exposition, il me reste à remplir un devoir bien doux : c'est celui de remercier ici publiquement M. le Professeur Friedel et de lui exprimer toute ma gratitude, pour avoir bien voulu, pendant le cours de ces travaux inspirés par lui, me soutenir de ses conseils bienveillants.

PREMIÈRE PARTIE.

CHAPITRE Ier.

FORMATION SYNTHÉTIQUE DE L'ACIDE BENZOYLPROPIONIQUE.

La méthode générale de synthèse organique de MM. Friedel et Crafts repose, comme on sait, sur l'emploi du chlorure d'aluminium anhydre. Il est inutile de rappeler ici par quelles séries d'observations et d'expériences ces deux savants sont arrivés, après avoir formé des carbures, des acétones, des nitriles, à faire agir des anhydrides d'acides bibasiques sur la benzine, en présence du chlorure d'aluminium : ils ont réalisé ainsi, avec une grande facilité, les synthèses des acides benzoïque, benzylsulfureux, benzoylbenzoïque, à l'aide de l'acide carbonique, de l'acide sulfureux et de l'anhydride phtalique; les expériences de MM. Friedel et Crafts se trouvent toutes relatées dans les *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. LXXXIV, LXXXV, LXXXVI, LXXXVIII et XCI.

En opérant de la même manière et en faisant agir sur la benzine l'anhydride succinique en présence du chlorure d'aluminium, je suis arrivé à former l'acide qui a été le point de départ de ce travail [1].

Première expérience. — Dans un ballon à long col, parfaitement desséché, surmonté d'un réfrigérant de Liebig ascendant, j'ai introduit 500gr de benzine pure, cristallisable, 50gr d'anhydride succinique et j'ai porté le tout à l'ébullition au bain-marie; par petites portions j'ai in-

---

[1] L'anhydride succinique a été préparé par distillation de l'acide succinique : il suffit ordinairement de deux distillations pour obtenir l'anhydride pur qui fond à 118°; le rendement aussi est très satisfaisant. Théoriquement, 100gr d'acide succinique devraient donner 84gr,7 d'anhydride; j'ai constamment obtenu de 75gr à 80gr d'anhydride pour 100gr d'acide.

troduit ensuite dans le mélange le chlorure d'aluminium anhydre. La réaction a été immédiatement très vive, le liquide a fortement bruni, et en même temps il s'est dégagé de l'acide chlorhydrique en grande quantité. J'ai continué l'addition du chlorure d'aluminium jusqu'au moment où le dégagement d'acide chlorhydrique est devenu presque imperceptible; j'avais employé à ce moment-là 78gr de chlorure d'aluminium et l'opération avait duré trois heures.

Le liquide brun contenu dans le ballon a été ajouté par petites portions dans de l'eau distillée; le tout a été agité très fortement et placé dans une allonge à robinet : il s'est formé, au bout de peu de temps, deux couches parfaitement distinctes, la supérieure rouge foncé, l'inférieure légèrement verdâtre. J'ai séparé les deux couches après douze heures de repos. La couche supérieure, qui était formée de benzine, a été évaporée, et le résidu, repris par l'eau bouillante, a laissé déposer, après filtration sur un filtre mouillé et refroidissement, des paillettes blanches cristallines, qui constituaient le produit que j'avais eu l'intention de former, c'est-à-dire l'acide benzoylpropionique. Sur le filtre il était resté une matière brune résinoïde dont j'aurai l'occasion de parler un peu plus loin; la couche aqueuse inférieure, évaporée et traitée par l'acide chlorhydrique, m'a donné, mais en très faible proportion, des cristaux semblables à ceux que j'avais obtenus plus haut.

Le rendement de cette première opération n'était guère satisfaisant : avec les quantités de substances réagissantes indiquées plus haut, je n'avais pas obtenu plus de 5gr à 6gr de produit pur. J'ai varié le mode opératoire primitivement employé et, après une série de manipulations et de recherches, je me suis arrêté au suivant, qui donne des quantités de produit très suffisantes.

La benzine, l'anhydrique succinique et le chlorure d'aluminium sont placés dans un matras suffisamment grand; la réaction entre ces trois corps ne tarde pas à

s'établir à froid, et se passe le plus convenablement avec les proportions suivantes : 10 parties de benzine, 1 partie d'anhydride succinique et 1 $\frac{1}{2}$ de chlorure d'aluminium. Quand le dégagement d'acide chlorhydrique est terminé, ce qui exige environ quatre jours, le mélange, légèrement brun, est projeté par petites portions dans une grande quantité d'eau et le tout agité, en ayant soin d'ajouter de temps en temps un peu d'acide chlorhydrique pour faciliter le passage du produit que l'on veut former dans la benzine et aussi pour transformer $Al^2Cl^6(HO)$, qui prend naissance dans la réaction, en Al^2Cl^6, de façon à le rendre plus soluble et, par suite, à faciliter la séparation des liquides. Presque tout l'acide benzoylpropionique formé reste en dissolution dans la benzine qui constitue la couche supérieure du mélange, tandis que le chlorure d'aluminium régénéré se trouve dans la couche aqueuse inférieure. A l'aide d'une allonge à robinet la benzine est séparée et agitée à plusieurs reprises avec une solution de potasse caustique. Il faut avoir soin de ne pas ajouter une quantité trop considérable de potasse : j'ai remarqué en effet que, dans le cas d'un excès d'alcali, il se formait une espèce d'émulsion et que la benzine ne se séparait plus qu'avec une extrême difficulté de la solution potassique de l'acide benzoylpropionique. Cette dernière solution, séparée ensuite de la benzine, qui de cette façon ne retient plus trace du produit, est traitée par l'acide chlorhydrique qui met en liberté l'acide benzoylpropionique sous forme de petites paillettes blanches cristallines ; on le recueille sur filtre, on le lave à l'eau froide pour enlever complètement l'acide chlorhydrique, et on le reprend par l'eau bouillante, dans laquelle il est facilement soluble : on le débarrasse ainsi d'une matière résineuse brun jaunâtre insoluble dans l'eau et qui reste sur le filtre mouillé à travers lequel on fait passer la solution bouillante. Cette dernière, par refroidissement, laisse déposer l'acide benzoylpropionique presque complètement pur ;

toutefois, sa purification devra être rendue complète par des dissolutions et des cristallisations successives dans l'éther et dans l'eau : c'est de ce dernier dissolvant qu'il se dépose sous sa forme cristalline la plus nette.

Ce n'est qu'à la suite de nombreux essais que j'ai pu réaliser la préparation de l'acide benzoylpropionique dans des proportions qui ne s'éloignent pas beaucoup de celles indiquées par la théorie. J'avais remarqué que le rendement était d'autant plus faible que le mélange avait été soumis plus longtemps à une température élevée, et que le produit principal, dans ces dernières conditions, était cette résine brun-jaunâtre dont j'ai parlé plus haut; elle accompagne l'acide benzoylpropionique dans ses solutions dans la benzine et dans la potasse d'où elle est précipitée, en même temps que lui, par l'acide chlorhydrique.

Cette résine se dissout dans les alcalis en formant des solutions rouges qui, par évaporation, laissent des résidus de même couleur non cristallisés ; traitée à l'ébullition par le carbonate de chaux, elle forme un sel calcaire que l'on obtient par évaporation de la liqueur, sous forme de plaques jaunes, sans aucune apparence cristalline.

En même temps que les deux produits signalés, il se forme encore, quand on opère à chaud, un troisième corps, que j'ai pu isoler, mais en trop petite quantité pour l'analyser, en distillant la benzine dont j'avais enlevé la résine et l'acide benzoylpropionique. Ce corps est insoluble dans les alcalis, soluble dans la benzine, à laquelle il communique une coloration rouge foncé; il se sépare, par distillation du dissolvant, sous forme de cristaux rouges qui ont été examinés au microscope, et semblent appartenir au système orthorhombique; ils sont insolubles dans l'eau froide et dans l'eau chaude, solubles très facilement dans la benzine, l'éther et le chloroforme.

Je n'ai pas étudié plus longuement ces deux derniers composés, d'autant qu'avec le procédé que j'ai décrit en

dernier lieu je n'en produisais plus que des quantités insignifiantes; en les citant, je tiens à appeler l'attention sur ce fait, que l'action de l'anhydride succinique sur la benzine, en présence du chlorure d'aluminium, est fort complexe, et qu'en outre de la réaction principale il se produit des réactions secondaires d'autant plus nombreuses que l'on opère à une température plus élevée.

CHAPITRE II.

THÉORIE DE LA RÉACTION.

MM. Friedel et Crafts ont donné, de l'action si singulière du chlorure d'aluminium mis en contact avec les nombreux composés organiques sur lesquels ont porté leurs expériences, une théorie basée sur l'hypothèse de la formation d'une combinaison organométallique contenant le résidu de l'hydrocarbure moins H et le résidu du chlorure d'aluminium moins Cl; soit, dans le cas de la benzine,

$$C^6H^6 + Al^2Cl^6 = HCl + C^6H^5, Al^2Cl^5.$$

C'est sur ce composé organométallique, dont l'existence n'est pas sans analogies, que viendrait réagir le chlorure organique intervenant dans la réaction, avec formation :

1° D'un hydrocarbure dans le cas d'un chlorure de radical alcoolique

$$C^6H^5, Al^2Cl^5 + \underbrace{CH^3, Cl}_{\text{Chlorure de méthyle.}} = \underbrace{C^6H^5\text{-}CH^3}_{\text{Méthylbenzine.}} + Al^2Cl^6;$$

2° D'une acétone, dans le cas d'un chlorure de radical acide :

$$C^6H^5, Al^2Cl^5 + \underbrace{C^6H^5\text{-}COCl}_{\text{Chlorure de benzoyle.}} = \underbrace{C^6H^5\text{-}CO\text{-}C^6H^5}_{\text{Benzophénone.}} + Al^2Cl^6$$

ou dans le cas d'un anhydride d'acide monobasique

$$\underbrace{C^6H^5, Al^2Cl^5 + (C^2H^3O)^2O}_{\text{Anhydride acétique.}} = \underbrace{C^6H^5-CO-CH^3}_{\text{Méthylbenzoyle.}} + CH^3-CO-Al^2Cl^5$$

et en général du composé qui constitue le produit définitif de la réaction, avec régénération du chlorure d'aluminium, lequel agirait sur une nouvelle portion de benzine, et ainsi de suite jusqu'à épuisement du chlorure organique. (*Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*.)

Quoique la combinaison organométallique n'ait pas été isolée par ces savants, tous les faits observés par eux sont d'accord avec cette hypothèse; ils l'ont fait intervenir pour expliquer la formation d'un acide acétonique, l'acide benzoylbenzoïque, à l'aide de l'anhydride phtalique et de la benzine en présence du chlorure d'aluminium, et comme mes observations sont en parfait accord avec les leurs, je l'invoquerai à mon tour pour expliquer la formation de l'acide benzoylpropionique par l'action de l'anhydride succinique sur la benzine, en présence du chlorure d'aluminium :

$$C^6H^6 + \begin{matrix} CH^2-CO \\ | \\ CH^2-CO \end{matrix}\Big\rangle O = C^6H^5-CO-CH^2-CH^2-COOH.$$

Première phase : formation du composé organométallique :

$$C^6H^6 + Al^2Cl^6 = C^6H^5, Al^2Cl^5 + HCl.$$

Deuxième phase : le composé organométallique réagit sur l'anhydride succinique :

$$C^6H^5, Al^2Cl^5 + \begin{matrix} CH^2-CO \\ | \\ CH^2-CO \end{matrix}\Big\rangle O = \underbrace{C^6H^5-CO-CH^2-CH^2-COOAl^2Cl^5}_{\text{Composé hypothétique.}}$$

Troisième phase :

$$C^6H^5-CO-CH^2-CH^2-COOAl^2Cl^5 + H^2O$$
$$= \underbrace{C^6H^5-CO-CH^2-CH^2-COOH}_{\text{Acide benzoylpropionique.}} + Al^2Cl^5(HO).$$

L'oxychlorure d'aluminium formé, en présence de l'acide chlorhydrique que l'on ajoute à la fin de la réaction, reforme le chlorure d'aluminium :

$$Al^2Cl^5(OH) + HCl = Al^2Cl^6 + H^2O.$$

CHAPITRE III.

GÉNÉRALITÉS SUR LES ACIDES ACÉTONIQUES.

Quelques mots me semblent nécessaires ici pour résumer les travaux qui, dans ces dernières années, ont été faits dans l'étude de cette classe si intéressante de composés organiques : je pourrai faire voir ainsi que les procédés de synthèse de ces acides, comme je le disais en commençant, ont manqué de généralité jusqu'au jour où MM. Friedel et Crafts ont appliqué à leur formation le procédé qui consiste à traiter la benzine ou un de ses homologues par un anhydride d'acide bibasique, en présence du chlorure d'aluminium.

Les acides *acétoniques* ou acides *kétoniques* sont caractérisés par la présence, dans leur molécule, du groupe carbonyle CO, en plus du groupe COOH; ils possèdent, par conséquent, les réactions des acétones et celles des acides : tous, en effet, sont susceptibles de former des sels, des éthers, à la façon des acides ordinaires, et tous aussi, sous l'influence de l'hydrogène naissant, forment des *oxyacides* ou acides-alcools, par le fait de la transformation du groupe CO en CHOH : ce sont donc des acides à *fonction complexe*.

Je citerai tout d'abord les acides acétoniques apparte-

nant à la série grasse, et dont le nombre a été considérablement augmenté dans ces derniers temps, puis ceux de la série aromatique, et j'indiquerai surtout ce qu'il importe de montrer dans cette étude, leurs modes de formation synthétiques.

SÉRIE GRASSE. — *Acide pyruvique* $CH^3 - CO - COOH$. — Cet acide prend naissance par la distillation sèche de l'acide glycérique ou de l'acide tartrique; il peut être appelé encore *acide acétylformique* et a été obtenu à l'aide d'une méthode synthétique d'acides acétoniques, imaginée par MM. Claissen et Moritz (*Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, t. X, p. 844, et t. XIII, p. 2121). Cette méthode consiste à faire agir l'acide chlorhydrique sur des cyanures d'acides. J'entrerai dans quelques détails relatifs à cette action, en parlant de l'acide phénylglyoxalique qui a été le premier préparé par cette méthode. C'est ainsi que l'acide pyruvique ou acétylformique a été formé par action de l'acide chlorhydrique concentré sur le cyanure d'acétyle La fonction acétonique de cet acide est démontrée par son mode de formation, ses réactions avec le brome et l'urée étudiées par M. Grimaux, et ses réactions avec les sulfites alcalins neutres et acides que M. Clewing a fait connaître tout récemment.

Traité par l'hydrogène naissant, il forme un acide-alcool ou oxyacide, l'acide éthylidène-lactique

$$CH^3 - CHOH - COOH.$$

Acide acétylacétique $CH^3 - CO - CH^2 - COOH$. — Il n'est pas connu à l'état de liberté : son éther éthylique $C^6H^{10}O^3$, découvert par Geuther [1], a été considéré comme

[1] L'éther acétylacétique est obtenu en introduisant dans de l'éther acétique anhydre et pur $\frac{1}{14}$ de son poids de sodium coupé en tranches fines; on distille au bain-marie et le résidu est traité par l'acide acétique et l'eau, puis agité avec de l'éther : la solution éthérée donne par distillation fractionnée l'éther acétylacétique.

un acide acétonique et appelé *acide éthylacétylacétique* par un certain nombre de chimistes. MM. Claissen et Moritz, en traitant, d'après leur méthode synthétique, le cyanure de propionyle par l'acide chlorhydrique très concentré, ont obtenu un acide acétonique, l'acide propionylformique $CH^3-CH^2-CO-COOH$, qui est un isomère de l'acide acétylacétique.

Acide β-acétopropionique $CH^3-CO-CH^2-CH^2-COOH$. — Cet acide a été obtenu par M. Conrad (*Liebig's Annalen*, t. CLXXXVIII, p. 217) par action de la baryte sur l'éther acétosuccinique.

Acides β-acétobutyrique $CH^3-CO-\underset{\displaystyle CH^3}{\underset{|}{CH}}-CH^2-COOH$

et β-acétoisobutyrique $CH^3-CO-CH^2-CH\begin{cases}COOH\\CH^3\end{cases}$. —

Ces acides ont été préparés par M. Bischoff en soumettant les méthylacétosuccinates d'éthyle β et α à l'action de l'acide chlorhydrique.

Acide mésoxalique $CO\begin{cases}COOH\\COOH\end{cases}$. — Il se forme par dédoublement de l'alloxane et de l'acide alloxanique. Sa fonction acétonique est prouvée par sa transformation en un oxyacide, l'acide tartronique ou oxymalonique

$$CH-OH\begin{cases}COOH\\COOH,\end{cases}$$

sous l'influence de l'hydrogène naissant.

Série aromatique. — *Acide phénylglyoxalique*

$$C^6H^5-CO-COOH.$$

— C'est le premier acide acétonique obtenu par Claissen à l'aide de sa méthode synthétique de formation de ces acides, et il l'a préparé en faisant agir l'acide chlorhydrique

sur le cyanure de benzoyle, suivant l'équation

(1) $C^6H^5-CO,AzC+H^2O=C^6H^5-CO-CO,AzH^2$

et

(2) $\left\{\begin{array}{l} C^6H^5-CO-CO,AzH^2+H^2O+HCl \\ \quad =C^6H^5-CO-COOH+AzH^4Cl. \end{array}\right.$

La réaction a lieu suivant deux phases : dans la première il se forme un produit amidé de l'acide, sous l'influence de l'eau ; cet acide amidé, dans la deuxième phase, se transforme en sel ammoniac et en acide phénylglyoxalique par action de l'eau et de l'acide chlorhydrique. Ce produit amidé intermédiaire a du reste été isolé et étudié par l'auteur. L'opération se fait de la manière suivante : 1^{vol} de cyanure de benzoyle est soumis pendant plusieurs semaines et à la température ordinaire à l'action de $2^{vol},5$ d'acide chlorhydrique fumant ($d=1,19$); au bout de ce temps, il se dépose au fond des tubes dans lesquels on opère une huile jaune, qui, après agitation avec l'éther et évaporation de ce dissolvant, abandonne une masse sirupeuse très épaisse que l'on dissout dans le carbonate de potassium : la solution alcaline traitée par l'acide chlorhydrique est agitée avec de l'éther, qui dissout l'acide que l'on cherche et l'abandonne par évaporation sous la forme d'un liquide oléagineux jaunâtre qui se prend peu à peu en une masse cristalline quand on la place dans le vide au-dessus de l'acide sulfurique. L'acide phénylglyoxalique ainsi obtenu fond entre 60° - 65° : il est facilement soluble dans l'eau. Traité par l'hydrogène naissant, il donne un oxyacide, l'acide formobenzoylique ou phénylglycolique

$$C^6H^5-CHOH-CO^2H.$$

Par action de l'acide iodhydrique de 1,67 de densité et en présence du phosphore amorphe, il se transforme en acide α-toluique $C^6H^5-CH^2-COOH$ (Claissen, *loc. cit.*)

L'acide phénylglyoxalique a été préparé encore par

Roser, en chauffant du chorure d'amyle-oxalyle avec un excès de benzine en présence du chlorure d'aluminium. En remplaçant la benzine par le toluène, la naphtaline, le diphényle, Roser a obtenu de nouveaux acides acétoniques dont l'étude n'est pas encore complète : ce mode de formation rentre dans la méthode générale de MM. Friedel et Crafts (*Berichte der deuts. chem. Gesellsch.*, t. XIV, p. 940).

Acide benzoylacétocarbonique

$$C^6H^4\begin{cases}CO\text{-}CH^2\text{-}COOH.\\COOH\end{cases}$$

— Cet acide a été préparé par Gabriel et Michael (*Berichte der deuts. chem. Gesellsch.*, t. X, p. 391 et 1551) en traitant par les alcalis l'acide phtalylacétique $C^{10}H^6O^4$ obtenu lui-même en faisant agir 2^{mol} d'anhydride acétique sur 1^{mol} d'anhydride phtalique en présence de 1^{mol} d'acétate de soude anhydre. D'après les auteurs, l'acide phtalylacétique se forme suivant l'équation

$$C^6H^4\left\langle\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}\right\rangle O + \begin{matrix}CH^3\text{-}CO\\CH^3\text{-}CO\end{matrix}\Big\rangle O = C^6H^4\left\langle\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}\right\rangle CH\cdot COOH + CH^3\text{-}CO^2H.$$

Or les travaux de Baeyer exécutés depuis (¹), et relatifs à la formation de la phénolphtaléine par oxydation de la phtalophénone, ont démontré que la formule de constitution de ce dernier corps était

$$C^6H^4\left\langle\begin{matrix}C(C^6H^5)^2\\CO\end{matrix}\right\rangle O$$

et non pas

$$C^6H^4\begin{cases}CO\text{-}C^6H^5\\CO\text{-}C^6H^5\end{cases},$$

(¹) *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, t. XII, p. 642.

comme l'avaient admis primitivement MM. Friedel et Crafts, qui en avaient réalisé la synthèse par action du chlorure de phtalyle sur la benzine en présence du chlorure d'aluminium : c'est donc en réalité la diphénylphtalide, et l'on peut admettre que le chlorure de phtalyle dont elle dérive possède une constitution dissymétrique exprimée par la formule

$$C^6H^4\left\langle\begin{matrix}CCl^2\\ \\ CO\end{matrix}\right\rangle O;$$

dans la formation de ce chlorure par action du perchlorure de phosphore sur l'anhydride phtalique, c'est donc sur un des carbonyles de cet anhydride que le chlore a exercé son action, et dans la formation de l'acide phtalylacétique par action de l'anhydride acétique sur l'anhydride phtalique c'est encore avec un des carbonyles de cet anhydride que la réaction aura lieu. La formule de l'acide phtalylacétique donnée par Gabriel et Michael devra donc être modifiée en se basant sur ces considérations, et l'équation qui lui donne naissance sera la suivante :

$$C^6H^4\left\langle\begin{matrix}CO\\ \\ CO\end{matrix}\right\rangle O + \begin{matrix}CH^3\text{-}CO\\ \\ CH^3\text{-}CO\end{matrix}\Big\rangle O = \underbrace{C^6H^4\left\langle\begin{matrix}C=CH-COOH\\ \quad\searrow\\ CO\quad\nearrow\end{matrix}\right. O}_{\text{Acide phtalylacétique.}} + CH^3\text{-}COOH.$$

Cette nouvelle formule de constitution, basée sur des faits parfaitement acquis, me paraît plus rationnelle que celle admise jusqu'à présent, et elle rend compte très nettement de la formation de l'acide benzoylacétocarbonique par action des alcalis.

$$C^6H^4\left\langle\begin{matrix}C=CH-COOH\\ \quad\searrow\\ CO\quad\nearrow\end{matrix}\right. O + H^2O = C^6H^4\left\langle\begin{matrix}CO\text{-}CH^2\text{-}COOH\\ \\ COOH\end{matrix}\right. .$$

Ce dernier acide, traité par l'hydrogène naissant, produit

un oxyacide, l'acide benzhydrylacétocarbonique

$$C^6H^4\begin{cases} CH.OH-CH^2-COOH \\ COOH \end{cases}.$$

Acide benzoylbenzoïque C^6H^5-CO-C^6H^4-COOH. — Les deux acides, para et ortho, ont été préparés par Zincke, en oxydant le benzyltoluol et la phényltolylkétone : l'acide parabenzoylbenzoïque, sous l'influence de l'hydrogène naissant, se transforme en acide benzhydrylbenzoïque C^6H^5-CHOH-C^6H^4-COOH; l'acide ortho, traité de la même manière, ne donne naissance qu'à l'anhydride benzhydrylbenzoïque

$$\begin{matrix} C^6H^5\text{-}CH\text{-}C^6H^4 \\ | \quad\quad | \\ O \quad CO \end{matrix}$$

(ZINCKE, *Ber. der d. chem. Gesellsch.*, t. IV, p. 685, et année 1876, p. 631). Doebner (*Deutsch. chem. Gesellsch.*, t. XIV, p. 647) a obtenu l'acide métabenzoylbenzoïque en chauffant à 180°-200° 1^{mol} d'anhydride benzoïque avec 2^{mol} de chlorure de benzoyle et ajoutant du chlorure de zinc par petites portions.

L'acide orthobenzoylbenzoïque a été préparé par MM. Friedel et Crafts, en faisant agir l'anhydride phtalique sur la benzine en présence du chlorure d'aluminium : cette méthode synthétique, qui est générale pour les acides acétoniques, leur a servi à préparer encore d'autres acides acétoniques, en faisant agir l'anhydride phtalique en présence du chlorure d'aluminium sur quelques homologues supérieurs de la benzine; ainsi l'acide *paratoluylorthobenzoïque* C^6H^4-CH^3-CO-C^6H^4-COOH a été obtenu à l'aide du toluène, et l'acide *duroylbenzoïque* C^6H-$(CH^3)^4$-CO-C^6H^4-COOH à l'aide du durol. Par fusion avec la potasse, le premier de ces acides donne facilement de l'acide benzoïque et de l'acide paratoluique, tandisque le deuxième, traité de la même manière, se décompose presque entièrement en durol, acide carbonique

et acide benzoïque (*Bulletin de la Soc. chim.*, t. XXXV, p. 503).

L'acide toluylbenzoïque prend naissance encore en même temps que la ditoluylkétone $CO \langle {C^6H^4-CH^3 \atop C^6H^4-CH^3}$, par l'oxydation du ditolylméthane $C^6H^4 \langle {CH^3 \atop CH^2-C^6H^4-CH^3}$, au moyen de l'acide sulfurique et du bichromate de potassium.

On voit, par les exemples que je viens de citer, combien la méthode de synthèse de MM. Friedel et Crafts est plus simple et en même temps plus féconde et plus générale que toutes celles usitées auparavant pour la production de ces acides à fonction complexe.

Pour terminer cette nomenclature, je citerai encore l'*acide acétylisatique* $C^6H^4 \langle {CO-COOH \atop AzH-C^2H^3O}$, obtenu à l'aide de l'acétylisatine; sous l'influence de l'hydrogène naissant il forme un oxyacide $C^{10}H^{11}AzO^4$, appelé *acide acétylhydrindique* (Suida, *Ber. der deutsch. chem. Gesellsch.*, t. XI, p. 584).

CHAPITRE III.

ACIDE BENZOYLPROPIONIQUE ET SES DÉRIVÉS.

Caractères généraux. — L'acide benzoylpropionique $C^6H^5-CO-C^2H^4-COOH = C^{10}H^{10}O^3$, obtenu par la méthode décrite plus haut, cristallise en prismes blancs appartenant au système orthorhombique : c'est de sa solution aqueuse qu'il se sépare sous sa forme cristalline la plus nette en retenant 1^{mol} d'eau; néanmoins, je n'ai jamais pu l'obtenir en cristaux assez grands pour faire la détermination exacte des éléments; mais leurs propriétés optiques sont celles des cristaux du système orthorhombique. Il se dissout très facilement à froid, dans l'éther, dans

l'alcool, dans la benzine et dans le chloroforme; il se sépare de toutes ces dissolutions quand on les soumet à l'évaporation spontanée, sous forme de paillettes nacrées complètement anhydres. Très peu soluble dans l'eau froide (assez pourtant pour que le liquide colore en rouge le papier bleu de tournesol), il se dissout par contre très facilement dans l'eau à 70°, et c'est grâce à cette solubilité qu'on peut le séparer aisément des produits qui se forment en même temps que lui. Il fond sous l'eau chaude avant d'entrer en dissolution; son point de fusion, déterminé dans des tubes capillaires, est situé à 116°; chauffé un peu au delà de cette température, le liquide prend une belle coloration rouge orangé, et cristallise de nouveau par refroidissement en gardant cette couleur. Je suppose que ce corps est formé par un anhydride de l'acide benzoylpropionique, dont les propriétés physiques et chimiques sont semblables à celles du troisième produit que j'ai signalé dans la préparation de l'acide; quant à ce dernier, à une température un peu plus élevée encore, il se décompose complètement avant d'entrer en ébullition, en répandant une odeur très agréable et en émettant des vapeurs très irritantes pour la gorge.

Composition. — L'analyse du produit obtenu par cristallisation dans l'éther et desséché au-dessus de l'acide sulfurique dans le vide m'a donné les résultats suivants :

	I.	II.
	gr	gr
Matière......	0,425	0,397
CO^2.........	0,994	0,932
H^2O........	0,227	0,215

ce qui fait, en centièmes,

	I.	II.	Calculé pour $C^{10}H^{10}O^3$.
C...........	66,82	67,10	67,42
H...........	5,91	6,02	5,62

L'acide benzoylpropionique se combine facilement aux bases pour former des sels dont quelques-uns cristallisent très bien.

Action des alcalis. — Fondu avec la potasse, il se décompose en acide benzoïque et en acide propionique, suivant l'équation

$$C^{10}H^{10}O^3 + 2KHO = C^7H^5KO^2 + C^3H^5KO^2 + H^2O$$

Au début, on observe la formation d'une magnifique coloration violette qui disparaît peu à peu à mesure que la température s'élève, et la masse fondue finit par prendre une teinte grise uniforme qui est l'indice de la fin de la réaction; on reprend alors par l'eau et l'on obtient de cette manière une dissolution contenant les acides benzoïque et propionique à l'état de sels de potassium. Cette solution est additionnée d'acide sulfurique qui précipite l'acide benzoïque; cet acide est recueilli et caractérisé nettement à l'aide de ses réactions et de ses propriétés. Dans la solution filtrée se trouve l'acide propionique que l'on sépare par distillation; on le neutralise par la soude, et on le précipite à l'état de propionate d'argent $C^3H^5AgO^2$ à l'aide de l'azotate d'argent; le sel ainsi obtenu a été calciné pour déterminer sa composition : $0^{gr},432$ ont donné $0^{gr},253$ de résidu, ce qui fait, en centièmes, 58,6 d'argent; ce chiffre s'accorde assez exactement avec la composition du propionate d'argent qui, théoriquement, contient 59,4 pour 100.

L'acide azotique, de 1,315 de densité, agit énergiquement sur l'acide benzoylpropionique, surtout à chaud; d'abondantes vapeurs nitreuses se dégagent, et le liquide, refroidi, ne tarde pas à laisser déposer des cristaux qu'il est facile de reconnaître pour de l'acide benzoïque; dans la solution se trouve l'acide propionique formé : l'action de l'acide azotique est donc analogue à celle de la potasse.

Le mélange d'acide sulfurique et de bichromate de po-

tassium décompose encore l'acide benzoylpropionique en acides benzoïque et propionique; il en est de même de l'acide chromique, mais, dans ce dernier cas, l'action est beaucoup plus lente.

En somme, toutes les réactions oxydantes conduisent au même résultat : à la formation d'acide benzoïque et d'acide propionique.

Action de l'hydrogène. — Soumis à l'influence de l'hydrogène naissant produit à l'aide de l'amalgame de sodium ou du zinc et de l'acide chlorhydrique, l'acide benzoylpropionique est transformé en un acide alcool ou oxyacide, que j'ai appelé *acide benzhydrylpropionique*, suivant l'équation

$$C^6H^5-CO-CH^2-CH^2-COOH + H^2 = C^6H^5-CHOH-C^2H^4-COOH.$$

Dans cette réaction, le carboxyle CO de l'acide benzoylpropionique est transformé en CHOH qui caractérise le nouvel acide formé comme alcool secondaire; en même temps cette transformation indique nettement la fonction acétonique de l'acide benzoylpropionique.

J'exposerai plus loin, à l'occasion de l'étude de l'acide benzhydrylpropionique, la méthode employée pour réaliser le plus facilement sa formation.

L'acide benzoylpropionique n'a pas d'action sur le plan de la lumière polarisée.

C'est un acide monobasique : sa basicité ressort de l'étude de quelques-uns de ses sels.

Benzoylpropionate de sodium $C^{10}H^9NaO^3$. — Il se présente sous la forme de masses blanches, agglomérées sans apparence cristalline; il est très facilement soluble dans l'eau froide, plus facilement dans l'eau bouillante qui l'abandonne par évaporation; il est presque complètement insoluble dans l'alcool, l'éther et le chloroforme; on l'obtient en saturant directement l'acide en suspension

dans l'eau par la soude caustique, ou bien en neutralisant une solution chaude d'acide par le carbonate de soude; il fait facilement la double décomposition avec les sels des métaux lourds, et je m'en suis servi comme point de départ, de même que du sel de baryum, pour la préparation de quelques-uns des benzoylpropionates.

Benzoylpropionate de potassium $C^{10}H^{9}KO^{3}$. — Comme le précédent, il est obtenu en saturant exactement l'acide par la potasse; il est très soluble dans l'eau et à peu près insoluble dans l'alcool, l'éther, le chloroforme, la benzine; la solution aqueuse l'abandonne par évaporation et dessiccation au-dessus de l'acide sulfurique, sous forme de masses gommeuses sans indice de cristallisation.

Benzoylpropionate de baryum $2(C^{10}H^{9}O^{3})Ba'' + 2H^{2}O$. — Il a été préparé en saturant à chaud l'acide benzoylpropionique par l'hydrate de baryte; la solution aqueuse, évaporée jusqu'à consistance convenable, le laisse déposer sous forme de cristaux blancs qui se réunissent en mamelons; il est soluble dans l'eau froide, plus soluble dans l'eau bouillante, à peu près insoluble dans l'alcool, l'éther, le chloroforme et la benzine; séché à 110°, il perd $2H^{2}O$; l'analyse de ce sel, ainsi desséché, a permis de déterminer sa composition en même temps que la basicité de l'acide benzoylpropionique : 1gr,65 de benzoylpropionate de baryum desséché ont été calcinés; le résidu d'oxyde de baryum a été de 0gr,513; carbonate 0gr,6605, et sulfate 0gr,7812; ce qui fait : Ba pour 100, 27,8; la théorie pour $2(C^{10}H^{9}O^{3})Ba$ exigerait 27,9.

Benzoylpropionate de calcium $2(C^{10}H^{9}O^{3})Ca'' + 3H^{2}O$. — Ce sel se forme quand on fait agir le carbonate de chaux, précipité sur une solution d'acide dans l'eau chaude; par évaporation et refroidissement, il se dépose, de cette solution, sous la forme de très belles aiguilles prismatiques du système orthorhombique et contenant 3mol d'eau; séché vers 100°-110°, il perd cette eau de cristallisation; à une

température plus élevée, il ne tarde pas à se décomposer, en donnant naissance à des vapeurs jaunes qui se condensent sous forme d'un liquide brun jaunâtre d'une odeur très agréable; le résidu de cette distillation est du carbonate de chaux. L'analyse du sel de calcium anhydre a donné : Ca pour 100, 10,02; la théorie, pour $2(C^{10}H^9O^3)Ca$, exige 10,15.

Benzoylpropionate de cobalt $2(C^{10}H^9O^3)Co''$. — Il s'obtient par double décomposition entre l'azotate de cobalt et le benzoylpropionate de baryum ou de sodium; la solution aqueuse, abandonnée à l'évaporation spontanée, le laisse déposer au bout de peu de temps sous forme de beaux petits cristaux rouges, qui se réunissent en mamelons; ces cristaux contiennent 4^{mol} d'eau; quand on les chauffe, ils se déshydratent et deviennent bleus : ils reprennent leur couleur primitive par exposition à l'air humide; ils sont facilement solubles dans l'eau, surtout à chaud; l'alcool, l'éther, le chloroforme n'en dissolvent que des traces inappréciables.

Benzoylpropionate de cuivre $2(C^{10}H^9O^3)Cu''$. — C'est un précipité vert bleuâtre, obtenu par action d'une solution de sulfate de cuivre sur une solution de benzoylpropionate de sodium; ce précipité devient cristallin au bout de peu de temps; il est presque complètement insoluble dans l'eau froide, soluble au contraire dans l'eau bouillante, au contact de laquelle il finit par se transformer en un sel plus basique de couleur bleuâtre; il est légèrement soluble aussi dans l'alcool et le chloroforme, mais insoluble dans l'éther.

Benzoylpropionate d'argent $C^{10}H^9O^3, Ag$. — Prend naissance lorsqu'on traite une dissolution de benzoylpropionate de baryum par une dissolution d'azotate d'argent; on obtient ainsi un précipité blanc caillebotté ressemblant à celui de chlorure d'argent, mais se colorant encore plus rapidement que ce dernier sous l'influence des rayons

lumineux. Ce précipité, chauffé dans l'eau, fond d'abord et finit par se dissoudre, assez difficilement, il est vrai; cette dissolution, par refroidissement, laisse déposer le sel sous forme de belles aiguilles cristallines qui se réunissent en barbes de plume; il faut les conserver à l'abri de la lumière qui les décompose rapidement. L'analyse de ce sel desséché m'a servi à déterminer encore une fois la basicité de l'acide benzoylpropionique : 2gr,17 du sel d'argent ont laissé, après calcination, 0gr,82 d'argent métallique; la théorie, pour $C^{10}H^9O^3$, Ag, exige 0gr,8202; ou, en centièmes, 37,787 au lieu de 37,792.

Benzoylpropionate de plomb. — Précipité blanc qui devient cristallin à la longue et qui est obtenu en traitant une solution de benzoylpropionate de baryum par une solution d'azotate de plomb; il se dissout dans l'eau chaude.

Le nitrate mercureux, traité par une solution d'un sel alcalin ou alcalino-terreux de l'acide benzoylpropionique, laisse déposer un précipité blanc de benzoylpropionate mercureux. Enfin les dissolutions des sels alcalins ou alcalino-terreux de l'acide benzoylpropionique sont précipitées par la solution neutre de perchlorure de fer; on obtient ainsi un précipité couleur de chair, ressemblant au benzoate de fer et soluble dans les acides minéraux; cette réaction est caractéristique de l'acide benzoylpropionique. L'acide benzoylpropionique forme des éthers composés avec les alcools; c'est ainsi qu'on prépare très facilement *le benzoylpropionate d'éthyle* C^6H^5-CO-C^2H^4-$COOC^2H^5$, en saturant de gaz acide chlorhydrique une solution d'acide benzoylpropionique dans l'alcool; par distillation, il reste un liquide sirupeux qui ne tarde pas à se remplir de petits cristaux blancs qui constituent l'éther. Ce corps fond vers 30°-32° et bout à 160°; mais, avant d'atteindre la température d'ébullition, il prend, sous l'influence de la chaleur, une magnifique coloration rouge de sang; ce liquide rouge, convenablement refroidi, reprend la forme cristalline;

enfin, un peu au-dessus de 160°, l'éther se décompose, en répandant une odeur très aromatique. Il se décompose encore sous l'influence des alcalis en régénérant l'alcool et avec formation d'un sel de l'acide : l'eau effectue partiellement cette décomposition à froid, elle devient complète quand on chauffe. Par refroidissement, l'acide benzoylpropionique régénéré remplit tout le liquide de magnifiques aiguilles cristallines : c'est ainsi que j'ai toujours obtenu les plus beaux cristaux de cet acide.

Tous les faits que je viens de relater prouvent donc que l'acide que j'ai formé synthétiquement est un acide acétonique monobasique.

Il existe un autre acide ayant la même composition centésimale que l'acide benzoylpropionique et répondant à la formule $C^{10}H^{10}O^3$; c'est l'acide phényloxycrotonique qui appartient au groupe du styrol, et dont la formule de constitution est $C^6H^5\text{-}CH{=}CH\text{-}CH\left\langle\begin{matrix}OH\\COOH\end{matrix}\right.$; il prend naissance quand on fait bouillir pendant longtemps au réfrigérant ascendant l'aldéhyde cinnamique avec l'acide cyanhydrique et l'acide chlorhydrique; c'est un acide alcool, dont la fonction est donc toute différente, et les dérivés d'une autre nature que ceux de l'acide benzoylpropionique; pourtant son point de fusion (115°) et ses autres propriétés physiques se rapprochent beaucoup du point de fusion (116°) et des propriétés de ce dernier acide.

CHAPITRE IV.

ACIDE BENZHYDRYLPROPIONIQUE

$$C^6H^5 - CHOH - C^2H^4 - COOH = C^{10}H^{12}O^3.$$

Cet acide a été obtenu, comme je l'ai dit plus haut, par action de l'hydrogène naissant sur l'acide benzoylpropionique, dans lequel CO est transformé en CHOH. Cette

transformation, qui caractérise les acides acétoniques, se produit tout aussi bien à l'aide de l'amalgame de sodium qu'au moyen du zinc et de l'acide chlorhydrique en solution alcoolique.

$$C^5H^5-CO-C^2H^4-COOH+H^2=C^6H^5-CHOH-C^2H^4-COOH.$$

Quand on opère par le premier procédé, il suffit de mettre l'amalgame de sodium en contact avec l'acide tenu en suspension dans l'eau; la formation de l'acide benzhydrylpropionique se fait plus promptement par cette méthode, mais on court toujours le risque de pousser l'hydrogénation trop loin et d'obtenir une quantité plus ou moins considérable d'un autre acide, l'acide benzylpropionique, dont j'aurai l'occasion de parler.

D'après le deuxième procédé, qui est toujours plus long, on dissout l'acide benzoylpropionique dans l'alcool à 85° et on introduit dans la solution de la grenaille de zinc, puis on y ajoute de temps en temps de l'acide chlorhydrique concentré; lorsqu'on voit se former dans le liquide des flocons blancs, la réaction est terminée : on filtre alors, on évapore l'alcool et l'eau et on reprend le résidu par une solution de potasse.

Dans l'un et dans l'autre cas, l'acide benzhydrylpropionique, qui se trouve dans la solution à l'état de sel de sodium ou de sel de potassium, est séparé à l'aide de l'acide chlorhydrique et repris par l'éther, dans lequel il est très facilement soluble; par évaporation de ce dissolvant, on l'obtient sous la forme d'un liquide incolore qui jaunit très rapidement au contact de l'air : il est nécessaire de le purifier toujours en le faisant passer à plusieurs reprises dans des combinaisons salines d'où on l'extrait chaque fois par précipitation à l'aide de l'acide chlorhydrique et dissolution dans l'éther ou dans le chloroforme anhydres. Le liquide ainsi obtenu, placé dans un endroit dont la température ne dépasse pas 15°, ne tarde pas à se remplir de

petits cristaux qui constituent l'acide benzhydrylpropionique, que l'on débarrasse ensuite facilement du liquide brun visqueux dont il est encore imprégné, en l'exprimant à plusieurs reprises entre des doubles de papier non collé : une dernière cristallisation dans l'alcool, dans l'éther ou dans le chloroforme, le donne finalement parfaitement blanc et pur.

Ainsi préparé, l'acide benzhydrylpropionique se présente sous la forme de petits cristaux prismatiques anhydres qui semblent appartenir au système orthorhombique; ceux que j'ai pu obtenir étaient trop peu développés pour se prêter à une détermination.

Ces cristaux sont très facilement solubles dans l'alcool, l'éther, le chloroforme, insolubles dans l'eau froide et plus solubles dans l'eau bouillante; les diverses dissolutions de l'acide cristallisé, soumises à l'évaporation spontanée, même à très basse température, ont toujours abandonné l'acide sous sa forme liquide; il ne se prend après cela en masses cristallines qu'au bout d'un certain temps d'exposition à une température voisine de 0°.

L'analyse de cet acide a donné les résultats suivants :

	I.	II.
Matière	0^{gr},412	0^{gr},392
CO^2	0,964	0,913
H^2O	0,248	0,229

en centièmes .

	I.	II.	Calculé pour $C^{16}H^{16}O^3$.
C.... ...	66,80	66,54	66,66
H.... ...	6,68	6,52	6,66

L'acide benzhydrylpropionique fond vers 30°-31° en un liquide incolore qui jaunit et même brunit rapidement au contact de l'air; il entre en ébullition entre 230° et 235°

et, si on le maintient pendant un certain temps à cette température, il perd H^2O et se transforme en un anhydride cristallin analogue au lactide, et qui se présente sous la forme de tables rhomboïdales parfaitement définies; la formule de cet anhydride est

$$C^{10}H^{10}O^2 = C^6H^5 - \underset{\displaystyle O}{\underset{|}{CH}} - \underset{\displaystyle CO}{\underset{|}{C^2H^4}}$$

et son analyse a donné les chiffres suivants :

	gr
Matière.............	0,284
CO^2...............	0,7355
H^2O...............	0,156

en centièmes :

		Calculé pour $C^{10}H^{10}O^2$.
C............	73,99	74,07
H...........	6,10	6,17

Cet anhydride est à peu près complètement insoluble dans l'eau, très peu soluble dans l'alcool et le chloroforme, un peu plus soluble dans l'éther ; il ne se dissout qu'avec une extrême lenteur dans l'ammoniaque et dans les solutions alcalines de potasse ou de soude, en reformant des sels de l'acide benzhydrylpropionique : c'est en mettant à profit son insolubilité presque complète dans l'alcool que j'ai pu le séparer facilement de ce dernier acide.

L'acide benzhydrylpropionique, traité par les agents d'oxydation (chromate de potassium et acide sulfurique, acide azotique étendu, permanganate de potassium), se transforme de nouveau en acide benzoylpropionique; toutefois, il est difficile d'éviter une oxydation plus complète, et presque toujours on obtient les acides benzoïque et propionique en quantité plus ou moins considérable et provenant de la décomposition de l'acide benzoylpropionique

formé : c'est l'acide chromique qui permet de réaliser le plus facilement l'oxydation régulière de l'acide benzhydrylpropionique et sa transformation en acide benzoylpropionique sans décomposition ultérieure trop grande de ce dernier, si l'on a soin d'opérer avec précaution. J'ai essayé aussi sur l'acide benzhydrylpropionique l'action du chlorure de chromyle; cette action a été très vive, et, après des traitements successifs par des dissolvants appropriés, j'ai retiré du mélange un corps doué d'une odeur analogue à celle de l'aldéhyde salicylique. Je n'ai pas obtenu assez de produit pour en faire l'analyse, mais la formation de cette aldéhyde ne pourrait s'expliquer que par l'équation suivante :

$$C^6H^5 - CHOH - C^2H^4 - COOH + O = C^6H^4 \begin{cases} OH \\ COH \end{cases} + C^3H^6O^2.$$

L'action oxydante ne se produirait que sur la partie alcoolique de l'acide pour former l'aldéhyde, tandis que l'autre partie formerait de l'acide propionique; mais ceci n'est qu'une hypothèse qui m'est suggérée par la façon toute particulière avec laquelle l'acide chlorochromique a exercé son action sur l'acide benzhydrylpropionique, et dont jusqu'à présent la justesse n'a été prouvée par aucune analyse et aucun caractère des produits qui se forment dans la réaction, dont je me propose du reste de reprendre l'étude complètement.

Sous l'influence de l'acide iodhydrique, l'acide benzhydrylpropionique échange son hydroxyle contre de l'hydrogène, et l'on obtient ainsi un nouvel acide, l'acide benzylpropionique, isomère de l'acide cuminique :

$$C^6H^5-CHOH-C^2H^4-COOH + H^2 = \underbrace{C^6H^5-CH^2-C^2H^4-COOH}_{\text{Acide benzylpropionique.}}$$

Cette transformation se fait facilement, quand on chauffe l'acide benzhydrylpropionique avec un excès d'acide iodhy-

drique à 150° en tube scellé; l'acide formé, que l'on fait passer dans une combinaison potassique ou sodique, est séparé ensuite à l'aide de l'acide chlorhydrique et de l'éther. C'est un liquide jaunâtre, insoluble dans l'eau froide, soluble dans l'alcool, l'éther, la chloroforme, la benzine et l'eau chaude, bouillant vers 220°-225°. Je ne crois pourtant pas que le produit ainsi obtenu soit complètement pur; j'ai tout lieu de croire qu'il est toujours accompagné de quantités plus ou moins fortes de composés provenant d'une hydrogénation plus complète, et cela selon la température à laquelle l'acide iodhydrique a produit son action; et en effet, j'ai remarqué que, si l'on chauffe vers 170°-175°, le produit que l'on obtient est brun, visqueux et n'est plus du tout soluble dans les alcalis: ce n'est donc plus un acide, et à 200° c'est une masse solide, charbonneuse, dans laquelle on remarque des paillettes blanches nacrées, solubles dans la benzine.

Voici pourtant des chiffres obtenus dans une analyse du corps formé à une température qui n'a pas dépassé 150° et qui se rapprochent beaucoup de ceux exigés par la théorie.

Matière................	0gr,478
CO^2....................	1gr,221
H^2O....................	0gr,308

en centièmes:

		Calculé pour $C^{10}H^{12}O^2$.
C	72,97	73,17
H	7,16	7,32

Il est probable, d'après tout cela, que par action de l'acide iodhydrique sur l'acide benzhydrylpropionique entre 150° et 200°, on puisse arriver à la formation d'un carbure $C^{10}H^{14}$ qui sera le durol ou plutôt un isomère de celui-ci.

L'acide benzhydrylpropionique n'exerce aucune action sur le plan de la lumière polarisée : en tant qu'acide monobasique, il peut former des sels dont quelques-uns cristallisent.

Le sel de sodium $C^{10}H^{11}NaO^3$ se prépare en saturant l'acide par une solution de soude caustique; par évaporation, on l'obtient sous forme d'un précipité d'apparence gommeuse.

Le sel de potassium $C^{10}H^{11}KO^3$ s'obtient de même par saturation de l'acide à l'aide d'une solution de potasse caustique. C'est un composé analogue au précédent et ne cristallisant pas.

Le benzhydrylpropionate de calcium

$$2(C^{10}H^{11}O^3)Ca'' + 3H^2O.$$

Ce sel s'obtient facilement en ajoutant du carbonate de chaux à une solution de l'acide dans l'eau bouillante, jusqu'à neutralisation; après concentration et filtration, la liqueur laisse déposer le sel de chaux, sous la forme de petits mamelons constitués par une réunion de cristaux microscopiques.

Benzhydrylpropionate de baryum

$$2(C^{10}H^{11}O^3)Ba'' + H^2O.$$

Je l'ai préparé en saturant exactement l'acide en solution dans l'eau bouillante par l'hydrate de baryte; la liqueur concentrée laisse déposer le sel sous la forme de minces plaques jaunâtres, ayant une apparence cristalline; chauffé à 100°, il perd son eau de cristallisation; c'est à l'aide du sel de baryum ainsi desséché et maintenu dans le vide au-dessus de SO^3 que j'ai déterminé la basicité de l'acide benzhydrylpropionique.

Matière, 0gr,894; résidu de carbonate de baryum, 0gr,375; la théorie, pour $2(C^{10}H^{11}O^3)Ba''$ exige 0gr,360;

en centièmes :

	Trouvé.	Calculé.
Ba.........	29,17	27,7

Le benzhydrylpropionate de baryum a servi ensuite à préparer le sel d'argent; c'est un précipité blanc caillebotté qui devient violet au contact de la lumière; il se dissout dans l'eau bouillante, et cette solution, par refroidissement, le laisse déposer sous la forme de fines aiguilles cristallines. 0gr,268 de benzhydrylpropionate d'argent calcinés ont laissé 0gr,0995 de résidu; la théorie indique 0gr,1008; en centièmes :

Trouvé.	Calculé.
37,12	37,61

D'après son mode de formation, ses réactions et ses caractères, l'acide benzhydrylpropionique est un acide-alcool monobasique, homologue supérieur de l'acide phénylglycolique et de l'acide phényllactique.

$$C^6H^5-CH\begin{cases}OH\\COOH\end{cases} = C^8H^8O^3, \text{ acide phénylglycolique,}$$

$$C^6H^5-CH^2-CH\begin{cases}OH\\COOH\end{cases} = C^9H^{10}O^3, \text{ acide phényllactique,}$$

$$C^6H^5-CH\begin{cases}OH\\CH^2-CH^2-COOH\end{cases} = C^{10}H^{12}O^3, \text{ acide benzhydrylpropionique.}$$

Meyer (*Berichte der deutsch. chem. Gesellsch.*, t. XI, p. 1285), en oxydant l'acide cuminique à l'aide du permanganate de potassium, a obtenu un acide de la formule $C^{10}H^{12}O^3$, qu'il a nommé *acide oxypropylbenzoïque* et qui fond à 155°-156°. C'est un isomère de l'acide benzhydrylpropionique et il donne par oxydation de l'acide téréphtalique, ce qui prouve que l'oxhydryle est fixé dans la

chaîne latérale $C^6H^4 \left< \begin{matrix} COOH \\ C^3H^6\text{-}OH \end{matrix} \right.$; traité par HCl, il perd H^2O et donne l'acide propénylbenzoïque $C^6H^4 \left< \begin{matrix} C^3H^5 \\ COOH \end{matrix} \right.$,

Il existe aussi un isomère de l'acide benzylpropionique, l'acide propylbenzoïque $C^6H^4 \left< \begin{matrix} CH^2\text{-}CH^2\text{-}CH^3 \\ COOH \end{matrix} \right.$, dérivé de l'acide phtalylpropionique

$$C^6H^4(CO)^2\text{-}C^2H^3\text{-}COOH,$$

par action de l'acide iodhydrique à 200°; ce dernier acide fixe H^4 et perd CO^2.

$$C^{11}H^8O^4 + H^4 = C^{10}H^{12}O^2 + CO^2.$$

(GABRIEL ET MICHAEL, *Ber. der deutsch. chem. Gesellsch.*, t. XI, p. 1007.)

SECONDE PARTIE.

CHAPITRE Ier.

ACTION DE L'ACIDE CHLOROCHROMIQUE SUR LA PHÉNYLPROPYLACÉTONE.

La deuxième partie de ce travail est consacrée, comme je l'ai dit au commencement, à l'étude de l'action que l'acide chlorochromique exerce sur certaines acétones mixtes; en principe, je cherchais un procédé de formation de l'acide benzoylpropionique par oxydation de la phénylpropylacétone ou propylbenzoyle $C^6H^5\text{-}CO\text{-}C^3H^7$, par analogie avec la formation de l'acide benzoylbenzoïque

réalisée par Zincke en oxydant la phényltolylacétone $C^6H^5-CO-C^6H^4-CH^3$.

Les essais d'oxydation tentés sur le propylbenzoyle à l'aide des procédés ordinaires avaient toujours donné comme produits principaux les acides benzoïque et propionique : c'est ainsi que l'oxydation à l'aide du bichromate de potassium et de l'acide sulfurique fournit surtout de l'acide benzoïque et de l'acide propionique en même temps qu'une petite quantité d'acide carbonique et d'acide acétique ; la molécule de l'acétone se scindait toujours sous l'influence de ces agents oxydants, de la manière suivante :

$$C^{10}H^{12}O + O^3 = C^7H^6O^2 + C^3H^6O^2,$$

et cette réaction était considérée comme une propriété caractéristique de ces acétones.

J'avais cru un instant que, l'existence de l'acide benzoylpropionique n'étant pas connue à l'époque où ces expériences avaient été faites, sa formation à l'aide des agents ordinaires d'oxydation avait pu échapper aux chimistes qui les effectuaient, d'autant plus qu'il se scinde lui-même avec facilité, comme je l'ai fait voir, en acides benzoïque et propionique ; j'ai renouvelé les essais d'oxydation sur la phénylpropylacétone avec tous les oxydants employés précédemment et je n'ai jamais pu constater, parmi les produits résultants, la présence de l'acide benzoylpropionique.

J'ai cru devoir rechercher alors si, à l'aide d'une méthode d'oxydation mieux appropriée, je pourrais réaliser la réaction suivante :

$$\underbrace{C^{10}H^{12}O}_{\text{Phénylpropylacétone.}} + O^3 = \underbrace{C^{10}H^{10}O^3}_{\text{Acide benzoylpropionique.}} + H^2O$$

et avant tout j'ai essayé l'action de l'acide chlorochro-

mique, qui vient d'être étudiée d'une façon si complète par M. Etard et appliquée par lui à la formation synthétique d'aldéhydes et de quinones en partant directement des hydrocarbures aromatiques. (Thèse de la Faculté des Sciences de Paris, 1880.)

A la page 48 de sa Thèse, après une série d'expériences qui ont porté sur un très grand nombre de carbures aromatiques, M. Etard a posé les conclusions suivantes :

Les carbures aromatiques, renfermant un ou plusieurs groupes méthyliques, forment un produit d'addition avec le chlorure de chromyle.

Deux molécules d'acide se fixent sur un seul groupe méthylique qui est le point le plus hydrogéné de la molécule. Les combinaisons dichlorochromiques sont décomposées par l'eau et, en vertu de leur constitution, le résultat de la réaction est une aldéhyde.

Il m'a paru intéressant de rechercher si ces diverses propositions s'appliquaient aussi bien aux acétones mixtes aromatiques contenant le groupe méthylique CH^3 qu'aux carbures : la formation, à l'aide de la phénylpropylacétone, d'une aldéhyde-acétone, fonction inconnue jusqu'à présent, devait alors m'amener facilement à celle de l'acide benzoylpropionique que je cherchais à réaliser.

Les expériences qui ont été entreprises et que je vais relater maintenant ont prouvé par la suite la justesse de mon hypothèse. Elles m'ont conduit de plus à la formation d'un glycol obtenu, selon la méthode de M. Friedel, en faisant agir l'hydrogène naissant (amalgame de sodium) sur l'aldéhyde-acétone formée; ce glycol, à la fois primaire et secondaire, est le seul représentant de cette classe de corps dans la série aromatique, et le procédé que j'ai suivi pour l'obtenir pourra, je l'espère, devenir une méthode générale de formation de tous les glycols semblables en partant d'acétones mixtes contenant le groupe CH^3, qui, par action de l'acide chlorochromique, seraient d'abord

transformées en aldéhydes-acétones analogues à celle que j'ai formée.

Pour rester complètement dans les conditions que je m'étais imposées, j'ai pris comme point de départ la phénylpropylacétone obtenue par synthèse à l'aide de la méthode générale de MM. Friedel et Crafts ; je trouvais encore un autre avantage à cette manière d'opérer : c'est que je pouvais très facilement avoir à ma disposition des quantités d'acétone mixte que je n'aurais obtenues que très difficilement par la méthode qui a servi jusqu'à présent à sa préparation, c'est-à-dire par la calcination d'un mélange de benzoate et de butyrate de chaux.

CHAPITRE II.

PRÉPARATION SYNTHÉTIQUE DE LA PHÉNYLPROPYLACÉTONE.

MM. Friedel et Crafts ont démontré (*loc. cit.*) que les chlorures des radicaux alcooliques n'étaient pas seuls à se prêter à la réaction que j'ai étudiée plus haut : les chlorures des radicaux oxygénés fonctionnent de la même manière ; ainsi, en faisant agir le chlorure d'acétyle sur un grand excès de benzine en présence du chlorure d'aluminium, ils ont observé un dégagement considérable d'acide chlorhydrique et la formation d'une acétone mixte, le méthylbenzoyle ou acétophénone

$$C^6H^6 + CH^3\text{-}COCl = HCl + C^6H^5\text{-}CO\text{-}CH^3.$$

De même, et plus facilement encore, la benzine et le chlorure de benzoyle ont donné de la benzophénone

$$C^6H^6 + C^6H^5\text{-}COCl = HCl + C^6H^5\text{-}CO\text{-}C^6H^5.$$

C'est en faisant agir de même le chlorure de butyryle sur un excès de benzine en présence du chlorure d'alumi-

nium que j'ai réalisé la synthèse de la phénylpropylkétone, selon l'équation

$$C^6H^6 + C^3H^7\text{-}COCl = HCl + C^6H^5\text{-}CO\text{-}C^3H^7.$$

La réaction s'effectue très facilement quand on met les trois corps en présence dans un ballon, dans les proportions suivantes : 10 parties de benzine, 1 partie de chlorure de butyryle et 1 $\frac{1}{2}$ à 2 parties de chlorure d'aluminium que l'on ajoute par petites portions; l'action est vive déjà à froid et se continue d'elle-même avec un grand dégagement d'acide chlorhydrique, sans qu'il soit nécessaire de faire intervenir la chaleur. Quand le dégagement d'acide chlorhydrique ne se produit plus par l'addition d'un peu de chlorure d'aluminium, on projette le tout par petites portions dans une grande quantité d'eau, on agite vivement et on abandonne au repos dans une allonge à robinet; le liquide ne tarde pas à se partager en deux couches dont la supérieure est constituée par l'excès de benzine tenant en dissolution l'acétone mixte qui a pris naissance : on la sépare par décantation, on chauffe au bain-marie pour recueillir la majeure partie de la benzine et le résidu est ensuite soumis à des distillations fractionnées; tout ce qui passe de 220°-222° (et c'est presque la totalité de ce résidu) constitue la phénylpropylacétone : on obtient ainsi un liquide légèrement jaunâtre au moment où il passe à la distillation, mais dont le couleur se fonce un peu au contact de l'air, et d'une odeur agréable. Je n'ai pas fait l'analyse de ce produit, mais j'ai constaté l'identité de ses propriétés avec celles du propylbenzoyle, que j'ai préparé en calcinant un mélange de benzoate et de butyrate de chaux (14,1 parties de benzoate et 10,7 parties de butyrate).

Outre la facilité très grande avec laquelle s'opère cette préparation et la rapidité d'exécution, elle offre encore l'avantage d'un rendement très satisfaisant : avec 100^{gr} de

chlorure de butyryle on obtient facilement de 75^{gr} à 80^{gr} d'acétone mixte pure.

CHAPITRE III.

PRÉPARATION DU CHLORURE DE BUTYRYLE.

Le chlorure de butyryle qui m'a servi dans la préparation de ce produit a toujours été obtenu par action du protochlorure de phosphore sur l'acide butyrique normal : c'est parce que cette méthode m'a donné d'excellents résultats, et qu'elle n'est pas suivie d'habitude pour la préparation de ce chlorure, que je tiens à en parler ici.

La réaction entre le protochlorure de phosphore et l'acide butyrique se fait d'après l'équation

$$3(C^4H^8O^2) + 2PCl^3 = 3(C^4H^7OCl) + 3HCl + P^2O^3,$$

c'est-à-dire que 100^{gr} de protochlorure de phosphore réagissant sur 96^{gr} d'acide butyrique doivent donner naissance à 116^{gr} de chlorure de butyryle. L'acide butyrique est introduit dans une cornue tubulée dans laquelle on fait arriver ensuite, goutte à goutte, le protochlorure de phosphore : la réaction commence déjà à froid et se continue très régulièrement sans jamais devenir tumultueuse comme dans la préparation du chlorure à l'aide du perchlorure ou de l'oxychlorure de phosphore; on recohobe deux ou trois fois, et on rectifie finalement à 100°-101°.

J'ai toujours obtenu de cette manière, en opérant sur les quantités indiquées plus haut, 80^{gr} à 90^{gr} de chlorure, bouillant de 100° à 101° (la théorie exigeait 116^{gr}); mais ce n'est pas seulement à cause du rendement que je recommande ce procédé, c'est encore et surtout à cause de la facilité avec laquelle l'opération se conduit, lorsqu'on a soin d'employer du protochlorure de phosphore pur. Gerhardt, dans son Mémoire sur la formation des chlorures des radicaux acides (*Annales de Chimie et de Physique*,

3e série, t. XXXVII, p. 298), indique déjà ce mode de préparation pour le chlorure d'acétyle, mais il recommande en même temps de ne pas l'employer, parce que le produit obtenu n'est pas pur et laisse toujours déposer, au bout d'un certain temps, une matière blanche dont il n'indique pas la composition. Je dois ajouter que j'ai aussi quelquefois observé ce dépôt de matière blanche, mais dans du chlorure de butyryle préparé à l'aide de protochlorure de phosphore qui contenait un grand excès de phosphore, et, dans ce cas, la réaction avait été très difficile à conduire; mais je ne l'ai jamais trouvé, même au bout d'un temps très long, dans le produit bien rectifié à 100°-101° et pour la formation duquel j'avais employé du protochlorure de phosphore bien pur préparé par moi-même.

CHAPITRE IV.

FORMATION DE L'ALDÉHYDE-ACÉTONE.

Après ces considérations sur le mode de préparation des corps qui ont servi de point de départ dans la réaction principale, je vais indiquer quelles sont les conditions les meilleures pour amener la formation de cette aldéhyde-acétone à l'aide de l'acide chlorochromique et de la phénylpropylacétone. Le chlorure de chromyle a été préparé en suivant les recommandations de M. Etard et en employant les proportions de corps réagissants indiquées par lui. Le rendement est très bon, surtout si l'on a soin de bien calciner le mélange de chlorure de sodium et de bichromate de potassium avant de le traiter par l'acide sulfurique fumant. En faisant agir directement l'acide chlorochromique sur l'acétone, la réaction se fait avec explosion; il fallait donc trouver un dissolvant capable de modérer un peu cette action, et qui ne fût pas lui-même influencé par l'acide. Je n'avais du reste, en ceci, qu'à suivre exactement ce qui était indiqué par M. Etard. Je me suis

d'abord adressé au sulfure de carbone, que j'ai dû rejeter de suite, parce que l'acétone ne s'y dissout qu'incomplètement; j'ai pris ensuite, et conservé pour toutes mes expériences, le chloroforme pur et anhydre, qui, outre l'avantage d'être un excellent dissolvant de l'acétone, présente encore celui signalé par M. Etard, de ne subir aucune attaque de la part du chlorure de chromyle quand on opère à froid; à chaud, en vase clos, il se forme de l'oxychlorure de carbone, de l'acide chlorhydrique et de l'oxychlorure de chrome (ETARD, *loc. cit.*) (¹).

Les deux corps en solution chloroformique au $\frac{1}{5}$ ont été mis en contact en ayant soin d'ajouter l'acide chlorochromique par petites portions, de façon à éviter une élévation trop considérable de la température; avec des solutions plus concentrées on risquerait quelquefois d'avoir des explosions qui pourraient devenir dangereuses si l'on opérait sur des quantités un peu considérables, et avec des solutions plus étendues la réaction est trop lente. J'ai toujours employé des proportions de corps réagissants calculées d'après l'hypothèse d'une combinaison de 1 molécule de phénylpropylacétone et de 2 molécules d'acide chlorochromique, en m'appuyant la première fois sur les résultats obtenus par M. Etard; c'est-à-dire que, pour 100gr d'acétone, j'employais 210gr d'acide. A mesure que ce dernier arrive au contact de l'acétone, sa couleur rouge disparaît, en même temps qu'il se forme un précipité brun marron; la température s'élève notablement et dans certains cas on est obligé de modérer la réaction en plongeant dans l'eau froide le ballon dans lequel on opère. Cette partie de l'opération demande à être surveillée très atten-

(¹) J'ai remarqué que la formation de l'oxychlorure de carbone se réalisait déjà lorsque la température atteint celle de l'ébullition du chloroforme : c'est pour cela que je recommande de modérer la réaction, soit en plongeant dans l'eau froide le vase dans lequel on opère, soit mieux encore en opérant avec des solutions suffisamment étendues.

tivement; il importe surtout de ne pas accumuler dans le mélange un excès d'acide chlorochromique qui amènerait (ce que j'ai observé lors de ma première opération) une explosion avec projection de la presque totalité des substances.

Le précipité brun marron qui s'est déposé au fond du vase au bout de douze heures de repos peut être recueilli très facilement : il suffit de le jeter sur un filtre de coton de verre, puis de le laver avec du chloroforme anhydre et de le sécher. Ces opérations doivent être faites rapidement, pour éviter l'absorption de l'humidité atmosphérique qui décompose le produit.

Voici les résultats d'une analyse de ce composé parfaitement desséché, qui montrent que c'est un composé organochromique analogue à ceux obtenus et si complètement étudiés par M. Etard :

Matière.	0gr,293	Matière.	0gr,310	Matière.	0gr,420
CO^2....	0,278	AgCl...	0,382	Cr^2O^3..	0,141
H^2O...	0,68				

ce qui fait, en centièmes :

		Calculé pour $C^{10}H^{12}O, 2CrO^2Cl^2$.
C.............	25,94	26,15
H.............	2,57	2,615
Cl.............	30,48	30,95
Cr.............	23,19	22,84

Sa composition peut donc être représentée par la formule $C^{10}H^{12}O, 2CrO^2Cl^2$.

Ce composé organochromique, traité par l'eau, se décompose en produisant une élévation de température très sensible, et donne naissance à l'aldéhyde-acétone; en même temps il se dégage un peu d'acide chlorhydrique et il se forme de l'oxyde de chrome, selon une équation que j'indiquerai plus loin; mais presque tout l'acide chlorhy-

drique reste en solution dans l'eau à l'état de chlorure de chrome.

La composition et les caractères de ce composé organochromique une fois nettement établis, je ne l'ai plus séparé, dans mes opérations ultérieures, pour le soumettre ensuite à la double décomposition avec l'eau; j'ai simplifié la manipulation en introduisant le mélange par petites portions dans un excès d'eau. L'élévation de température signalée plus haut est encore très manifeste dans ces conditions, et l'on observe le même dégagement d'acide chlorhydrique; le composé organochromique subit donc la même décomposition au sein de la liqueur chloroformique que lorsqu'on le met directement en contact avec l'eau, et l'aldéhyde-acétone qui prend naissance se dissout dans le chloroforme. On agite à plusieurs reprises pour que cette dissolution soit complète, et on place le tout dans une allonge à robinet, de façon à pouvoir séparer nettement la couche chloroformique d'avec la solution de chlorure de chrome qui surnage; la séparation est complète au bout de quelques heures. Il suffit alors d'évaporer la couche de chloroforme séparée, pour obtenir l'aldéhyde-acétone que l'on purifie par distillation avec la vapeur d'eau; il n'est pas nécessaire de faire passer un courant d'acide sulfureux dans la solution pour réduire le peu d'acide chromique qui se forme: il suffit de laver la solution chloroformique une ou deux fois avec de l'eau pour la débarrasser de tout le chrome qu'elle renferme.

Ainsi obtenue, cette aldéhyde-acétone est un liquide incolore qui jaunit et brunit même très rapidement au contact de l'air; son odeur est assez agréable, sa saveur est brûlante et ses vapeurs irritent fortement les yeux; il est insoluble dans l'eau, soluble très facilement dans l'éther, l'alcool, le chloroforme; sa densité à $0^{\circ} = 1,005$; à 15° elle n'est plus que de 0.998; il bout vers 245° sous la pression de 775^{mm} et se décompose à une température un peu plus élevée; en contact avec une solution ammoniacale d'azotate d'argent,

il la réduit déjà à froid. Quand on porte à l'ébullition, il se forme un miroir métallique d'argent réduit; j'ai essayé, mais en vain, de le faire entrer en combinaison avec les bisulfites alcalins; je n'ai pas observé de dissolution ni de formation de composé cristallin : ce caractère des aldéhydes manque peut-être à cette nouvelle classe de corps, par suite de la présence du groupe CO dans leur molécule. L'analyse du produit purifié par distillation avec la vapeur d'eau a donné les chiffres suivants :

	I.	II.
Matière	0,340 gr	0,226 gr
CO^2	0,919	0,609
H^2O	0,186	0,122

en centièmes :

	I.	II.	Calculé pour $C^{10}H^{10}O^2$.
C	73,71	73,45	74,07
H	6,07	5,99	6,17

Sous l'influence de l'oxygène et déjà après une exposition suffisamment longue à l'air, le corps se transforme en acide benzoylpropionique. Dans ce dernier cas, le liquide se remplit de petits cristaux qui ont l'aspect de ceux formés synthétiquement ; leurs caractères et leurs propriétés sont identiques. L'oxyde d'argent permet d'obtenir plus nettement cet acide : il suffit de l'employer avec précaution pour éviter une oxydation trop complète qui donnerait naissance aux acides benzoïque et propionique. Les autres agents oxydants produisent immédiatement cette transformation, excepté pourtant l'acide chromique qui donne de l'acide benzoylpropionique accompagné toujours d'une quantité plus ou moins considérable d'acides benzoïque et propionique.

L'aldéhyde-acétone, sous l'influence de l'hydrogène nais-

sant et d'après sa constitution, devait se transformer en un glycol contenant les groupements CHOH et CH^2OH, à la fois donc glycol primaire et secondaire, et analogue par conséquent, quant à sa fonction, au propylglycol de M. Wurtz :

$$C^6H^5-CO-C^2H^4-CHO+H^4=C^6H^5-CHOH-C^2H^4-CH^2OH.$$

Cette transformation se produit très facilement par action de l'amalgame de sodium selon la méthode de M. Friedel : je ferai connaître plus loin les conditions dans lesquelles il faut opérer, ainsi que les caractères du glycol formé ; je veux avant cela indiquer la théorie suivant laquelle on peut le plus aisément expliquer la formation de l'aldéhyde-acétone.

CHAPITRE V.

THÉORIE DE LA RÉACTION.

La théorie de la réaction qui donne naissance à l'aldéhyde-acétone est facile à établir en se basant sur celle donnée par M. Etard pour expliquer la formation des aldéhydes par action de l'acide chlorochromique sur les carbures aromatiques : la réaction entre cet acide et l'acétone mixte se fait de la même manière et dans les mêmes conditions, avec formation tout d'abord d'un composé organochromique, simple produit d'addition résultant de l'action toute particulière du chlorure de chromyle qui s'exerce de préférence sur le groupe méthylique contenu dans la molécule de l'acétone. La première phase de la réaction pourra donc se traduire par l'équation suivante :

$$C^6H^5-CO-CH^2-CH^2-CH^3+2CrO^2Cl^2$$

$$=C^6H^5-CO-CH^2-CH^2-CH\begin{cases}O-Cr\begin{cases}HO\\Cl\\Cl\end{cases}\\O-Cr\begin{cases}HO\\Cl\\Cl\end{cases}\end{cases}$$

Dans cette première phase, la réaction se produit donc entre deux molécules d'acide chlorochromique et une molécule d'acétone placées dans un milieu complètement privé d'eau; ceci est parfaitement démontré par l'expérience. Les quantités d'acide chlorochromique et d'acétone qui devaient réagir étaient toujours calculées exactement sur ces données, et l'acide ajouté en excès de ces quantités n'était plus décoloré en arrivant dans le mélange et, par conséquent, ne produisait plus aucune action. Les deux atomes d'hydrogène du groupe CH^3 sont remplacés par deux radicaux acides, et l'on obtient ainsi le composé dichlorochromique $C^{10}H^{12}O, 2CrO^2Cl^2$, dont l'analyse relatée plus haut confirme la composition. La deuxième phase de l'opération se produit alors quand ce composé se trouve placé en contact avec de l'eau : il y a double décomposition, dégagement très manifeste d'acide chlorhydrique, tandis que l'oxygène de l'eau ainsi décomposée, se fixant sur l'acétone à la place des deux atomes d'hydrogène, donne naissance à une aldéhyde. L'équation suivante traduit cette deuxième phase de la réaction.

Deuxième phase :

$$C^6H^5-CO-C^2H^4-CH\left\langle\begin{array}{l} O-Cr\begin{array}{l}\diagup Cl \\ \diagdown Cl\end{array}\ (HO) \\ O-Cr\begin{array}{l}\diagup Cl \\ \diagdown Cl\end{array}\ (HO)\end{array}\right. + H^2O$$

$$= 4HCl + Cr^2O^4 + \underbrace{C^6H^5-CO-C^2H^4-CHO.}_{\text{Aldéhyde-acétone.}}$$

Le produit ainsi formé est le seul représentant connu de cette classe de corps à fonction mixte, à la fois aldéhydes et acétones; leur existence pourtant était théoriquement prouvée : ils devaient se produire par une oxydation de glycols à la fois primaires et secondaires, improprement

appelés *hémi-glycols*, dont le type était le propylglycol obtenu par M. Wurtz en saponifiant par la potasse l'acétate de propylène. Le procédé à l'aide duquel j'ai réussi à préparer ce premier terme sera peut-être applicable pour la formation de corps semblables, et on peut prévoir dès maintenant que les acétones mixtes contenant le groupe méthylique CH^3 seront influencées par l'acide chlorochromique de la même manière que la phénylpropylkétone. J'ai commencé des expériences à ce sujet; mais, avant de relater les résultats déjà obtenus, je veux terminer ce qui est relatif à l'action de l'hydrogène naissant sur l'aldéhyde-acétone et au glycol ainsi formé.

CHAPITRE VI.

ACTION DE L'HYDROGÈNE NAISSANT SUR $C^{10}H^{10}O^2$: FORMATION D'UN GLYCOL.

L'aldéhyde-acétone, en solution alcoolique étendue d'une quantité d'eau suffisante, a été traitée par un excès d'amalgame de sodium; la réduction se fait immédiatement et, quand le dégagement d'hydrogène est terminé, on filtre et on évapore la dissolution : l'excès de soude est neutralisé par l'acide chlorhydrique et le tout est lavé à plusieurs reprises à l'eau chaude pour éliminer complètement le sel de sodium formé. Ces lavages peuvent se faire sans inconvénient, parce que le glycol formé est presque complètement insoluble dans l'eau chaude. On reprend ensuite le produit par le chloroforme dans lequel il se dissout très bien, et, après une série de traitements semblables à l'alcool et au chloroforme, on l'obtient complètement pur. Après avoir été maintenu pendant quelque temps à l'étuve à 100°, il se présente sous forme d'un liquide très épais. sirupeux, légèrement jaunâtre et dont la couleur se fonce rapidement par exposition à l'air ou quand on le chauffe. Il bout vers 200° (H = 766) ; à cette température, il est

complètement brun et finit par se décomposer quand on augmente un peu la chaleur. Il est plus lourd que l'eau qui en dissout à peine des traces à l'ébullition; il se dissout très facilement dans l'alcool, l'éther, le chloroforme et le chlorure d'acétyle : la benzine le dissout moins bien. L'analyse du produit desséché a conduit aux résultats suivants :

	I.	II.
	gr	gr
Matière...	0,437	0,303
CO^2......	1,152	0,795
H^2O.....	0,321	0,224

en centièmes :

	I.	II.	Calculé pour $C^{10}H^{14}O^2$.
C..........	71,89	71,55	72,29
H..........	8,17	8,21	8,43

Dans cette action de H sur $C^{10}H^{10}O^2$, les groupes CO et COH ont été transformés en CH OH et CH^2OH, caractéristiques des alcools primaires et secondaires et la formule du glycol ainsi obtenu sera donc C^6H^5-CHOH-C^2H^4-CH^2OH. Son mode de formation indiquait déjà sa fonction d'alcool diatomique; pour la caractériser plus nettement encore, j'ai formé l'éther diacétique du glycol en le traitant par le chlorure d'acétyle. L'action se produit déjà à froid, mais lentement : il suffit de chauffer pour qu'elle devienne très vive vers 30° avec dégagement d'acide chlorhydrique. La réaction terminée, l'excès de chlorure d'acétyle est chassé par distillation et le résidu formé par la diacétine est repris par le chloroforme : cette solution évaporée l'abandonne sous la forme d'un liquide brun-jaunâtre, sirupeux, que l'on peut obtenir à l'état de paillettes jaunes, en l'étendant, à la façon du citrate de fer ammoniacal, sur des plaques de verre que l'on chauffe ensuite à l'étuve. La proportion

d'acide acétique contenue dans cet éther a été déterminée en chauffant le produit pendant plusieurs heures à 150° dans un tube scellé, avec une solution titrée de baryte, dont le titre était pris avant et après l'opération à l'aide de l'acide chlorhydrique normal.

	Première expérience.	Deuxième expérience.	Théorie.
Acide acétique pour 100..	46,8	47,2	48

Ces chiffres indiquent suffisamment que le corps formé par action du chlorure d'acétyle sur le glycol est un éther diacétique de la formule

$$C^6H^5-CH,C^2H^3O^2-C^2H^4-CH^2,C^2H^3O^2.$$

Le glycol oxydé avec ménagement à l'aide de l'acide chromique a reproduit l'aldéhyde-acétone qui avait servi à le former; j'ai fait agir sur lui d'autres oxydants dans le but d'obtenir les deux acides benzhydrylpropionique et benzoylpropionique, qui, théoriquement, doivent se produire :

$$C^6H^5-CHOH-C^2H^4-CH^2OH+O^2=\underbrace{C^6H^5-CHOH-C^2H^4-COOH}_{\text{Acide benzhydrylpropionique.}}+H^2O$$

et

$$C^6H^5-CHOH-C^2H^4-CH^2OH+O^3=\underbrace{C^6H^5-CO-C^2H^4-COOH}_{\text{Acide benzoylpropionique.}}+2H^2O$$

La réaction, à l'aide de l'acide azotique étendu, se fait vivement à chaud avec dégagement de vapeurs rutilantes; mais je n'ai pas encore pu examiner suffisamment les produits de cette action pour indiquer nettement la formation des deux acides susmentionnés. L'étude de ce nouveau glycol n'est pas entièrement terminée et je la continue toujours, mais elle est suffisante, par suite des caractères généraux établis, pour assigner sa place à

ce nouveau produit, et dès maintenant on peut prévoir, comme je l'ai dit plus haut, la formation de corps qui viendront se ranger à côté de lui dans la même série et qui se produiront par action de l'hydrogène naissant sur des aldéhydes-acétones, analogues à celle qui est décrite plus haut; en outre de ces glycols, ces aldéhydes mixtes pourront donner naissance à des acides acétoniques. Considérons, par exemple, parmi les acétones aromatiques mixtes, l'acétophénone et la phényltolylkétone, qui toutes les deux contiennent un groupe méthylique CH^3 susceptible d'être influencé par le chlorure de chromyle; la première pourra donner naissance à une aldéhyde-acétone.

$C^6H^5-CO-CH^3$	$C^6H^5-CO-CHO$
Acétophénone.	Aldéhyde-acétone.

et celle-ci, sous l'influence 1° des agents oxydants, produira un acide acétonique $C^6H^5-CO-CO\,OH$ qui est connu: c'est l'acide phénylglyoxalique obtenu par Claissen, par l'action de l'acide chlorhydrique sur le cyanure de benzoyle, et par Roser, en chauffant du chlorure d'amyle-oxalyle avec un excès de benzine en présence du chlorure d'aluminium; et 2° de l'hydrogène naissant, formera un glycol primaire et secondaire $C^6H^5-CHOH-CH^2OH$.

La deuxième, $C^6H^5-CO-C^6H^4-CH^3$, sera transformée en aldéhyde-acétone $C^6H^5-CO-C^6H^4-CHO$, qui, oxydée, fournira un acide acétonique $C^6H^5-CO-C^6H^4-CO\,OH$: c'est l'acide benzoylbenzoïque, dont il a été souvent question dans le cours de ce travail; par l'hydrogène naissant, on obtiendra un glycol $C^6H^5-CH\,OH-C^6H^4-CH^2OH$.

C'est pour vérifier la justesse de mon hypothèse que j'ai continué cette étude de l'action de l'acide chlorochromique sur ces acétones mixtes, et pour augmenter le nombre des méthodes générales de synthèse que possède déjà la Chimie organique. Je me suis adressé, après la phénylpropyl-

acétone à l'acétophénone, pour cette raison que, si l'action prévue se produisait avec elle, elle se produirait *a fortiori* avec les autres acétones, où le groupe méthylique se trouve séparé du groupe CO par un radical gras ou aromatique, et dont la molécule est par conséquent beaucoup plus stable que celle de l'acétophénone.

J'ai préparé l'acétophénone par la méthode synthétique de MM. Friedel et Crafts, en faisant agir le chlorure d'acétyle sur la benzine en présence du chlorure d'aluminium; les trois corps mis en présence entrent immédiatement en réaction à froid; il est même nécessaire de la calmer, en plongeant dans l'eau froide le ballon dans lequel on opère. Après des traitements successifs, semblables en tous points à ceux indiqués dans la préparation de la phénylpropylacétone, on obtient l'acétophénone cristallisée, parfaitement pure, fondant à 15° et bouillant à 198°. Ce produit, dissous dans le chloroforme dans la proportion de 1 pour 5, a été traité par une solution au cinquième d'acide chlorochromique ajoutée par petites portions; l'action a été très vive, et il s'est formé un précipité brun chocolat, très hygrométrique, qui a été recueilli, lavé au chloroforme et séché; par calcination, il a laissé un résidu de sesquioxyde de chrome, dont le poids correspond à celui d'un composé dichlorochromique dont la formule serait $C^8H^8O, 2CrO^2Cl^2$, analogue par conséquent à celle de tous les composés obtenus dans les mêmes conditions; ce corps, traité par l'eau, se décompose avec dégagement d'acide chlorhydrique, et le liquide agité avec du chloroforme abandonne à ce dissolvant le composé qui prend naissance dans la réaction; séparé du chloroforme par évaporation de ce dernier et purifié par distillation avec la vapeur d'eau, il se présente sous forme d'un liquide huileux, d'une odeur analogue à celle de l'acétophénone (amandes amères), et dont les vapeurs irritent fortement les yeux et les muqueuses nasales; ce ca-

ractère appartient sans doute à l'oxychlorure de carbone formé par action du chlorure de chromyle sur le chloroforme, de par suite l'élévation de température produite par la réaction; il cristallise à une température voisine de 0°, et *réduit facilement la solution ammoniacale d'azotate d'argent*. Voilà où en sont les expériences entreprises avec l'acétophénone et que je continue toujours; la petite quantité de produit obtenue jusqu'à présent ne m'a pas permis de compléter l'étude de ses propriétés et de la caractériser comme aldéhyde; mais je crois probable la formation d'un composé de cette fonction, d'abord à cause du précipité organochromique qui a pris naissance, ensuite à cause de la facile réduction de la solution argentique, réduction que n'opère pas l'acétophénone qui a servi de point de départ.

RÉSUMÉ.

Dans la première partie de ce travail, j'ai commencé par étudier tout d'abord, d'après la méthode synthétique de MM. Friedel et Crafts, l'action de l'anhydride succinique sur la benzine en présence du chlorure d'aluminium ; j'ai formé ainsi un nouvel acide acétonique, l'acide benzoylpropionique, dont j'ai caractérisé la fonction acétonique en le transformant, à l'aide de l'hydrogène naissant, en un acide-alcool, l'acide benzhydrylpropionique. Ce dernier, par action de l'acide iodhydrique à 150°, forme un troisième acide, l'acide benzylpropionique, et j'ai entrevu ainsi la possibilité d'obtenir, par une hydrogénation suffisante, à l'aide de l'acide iodhydrique, un carbure de la formule $C^{10}H^{14}$, qui est celle du durol ou d'un de ses isomères.

Dans la deuxième partie, après avoir fait connaître des procédés nouveaux de préparation du chlorure de butyryle et de la phénylpropylacétone, j'ai étudié l'action de l'acide chlorochromique sur cette dernière, et j'ai produit

ainsi, en passant par l'intermédiaire d'un composé organochromique, une aldéhyde-acétone qui est le premier représentant connu de cette fonction ; elle a été nettement caractérisée par ses réactions et par la formation, à l'aide de l'hydrogène naissant, d'un alcool diatomique, glycol à la fois primaire et secondaire et dont la fonction est analogue à celle du propylglycol de M. Wurtz. Ce glycol, par oxydation, reproduit l'adéhyde-acétone qui lui a donné naissance, et cette dernière, s'oxydant, même au contact de l'air, produit l'acide benzoylpropionique obtenu précédemment par synthèse.

Enfin, je fais connaître des expériences commencées en vue de m'assurer si le procédé que j'ai mis en pratique dans ce cas spécial peut devenir une méthode générale de synthèse d'aldéhydes-acétones, de glycols et d'acides acétoniques.

RECHERCHES THERMIQUES SUR LES COMBINAISONS DU CYANOGÈNE AVEC LES MÉTAUX;

Par M. A. JOANNIS.

INTRODUCTION.

Je me suis proposé de compléter dans le présent travail les données thermiques relatives à divers composés du cyanogène avec les métaux, cyanures simples, ferrocyanures, ferricyanures, sulfocyanates. Les nombres que l'on possède sur ce sujet concernent les cyanures alcalins, les cyanures de mercure et d'argent, l'acide ferrocyanhydrique et le ferrocyanure de potassium. Ils ont été déterminés par M. Berthelot.

J'ai été amené ainsi à étudier le cyanure de sodium, les

cyanures des métaux alcalino-terreux qui ont présenté des résultats intéressants, les cyanures de zinc, de cadmium. A côté de ces corps viennent se placer des cyanures basiques que j'ai réussi à préparer et dont j'ai déterminé la chaleur de formation. J'ai repris l'étude de l'acide ferrocyanhydrique et déterminé les chaleurs de formation de quelques ferrocyanures. J'ai de même étudié l'acide ferricyanhydrique, le ferricyanure de potassium. Enfin, j'ai mesuré les chaleurs de formation de l'acide sulfocyanique et des sulfocyanates les plus importants.

Les diverses déterminations thermiques ont été effectuées dans le calorimètre à double enveloppe de M. Berthelot et avec toutes les précautions indiquées ([1]). Les corrections ont été faites par la méthode de Regnault et Pfaundler, dans les expériences d'une certaine durée.

Ce travail a été exécuté dans le laboratoire de M. Berthelot, au Collège de France, et d'après ses bienveillants conseils ; qu'il me soit permis de lui exprimer ici tous mes sentiments de vive reconnaissance.

Voici l'ordre que je suivrai dans l'exposition de mes recherches :

1° Cyanure de sodium et hydrates ;

2° Cyanures de baryum, de strontium, de calcium ;

3° Cyanures et oxycyanures de zinc, de plomb, de cadmium, de mercure ;

4° Acide ferrocyanhydrique et ferrocyanure ;

5° Ferricyanure de potassium et acide ferricyanhydrique ;

6° Sulfocyanates et acide sulfocyanique.

([1]) BERTHELOT, *Essai de Mécanique chimique*, p. 137 et suiv.

CHAPITRE PREMIER.

CYANURE DE SODIUM ET HYDRATES.

I — Cyanure de sodium.

1. On a indiqué pour la préparation de ce corps, comme pour celle du cyanure de potassium, divers procédés : précipitation du cyanure de mercure par le sulfure de sodium; calcination du ferrocyanure de sodium à l'abri de l'air, en reprenant ensuite la masse par l'eau ou l'alcool; action du ferrocyanure de sodium sur le carbonate de soude; du carbonate de soude sur le bleu de Prusse; action directe de l'acide cyanhydrique sur une dissolution aqueuse ou alcoolique de soude. Ce dernier procédé semble donner le produit le plus pur; c'est celui que j'ai utilisé.

2. Le cyanure de sodium existe à l'état anhydre et à l'état d'hydrates. Pour préparer le cyanure de sodium anhydre, j'ai fait passer un courant d'acide cyanhydrique gazeux et anhydre dans une solution alcoolique de soude. Le flacon était maintenu à basse température. Le précipité floconneux que l'on obtenait ainsi était rapidement exprimé à la trompe et lavé à l'alcool; on le séchait ensuite dans le vide. Ce corps se présente sous forme d'une poudre blanche cristalline. On en a fait l'analyse de la façon suivante. Le sodium a été dosé à l'état de sulfate neutre de soude et le cyanogène par une dissolution titrée d'iode, en opérant en présence des bicarbonates alcalins. On a ainsi obtenu :

	Trouvé.	Calculé.
Cy.....	52,89	53,07
Na......	46,82	46,93
	99,71	100,00

3. On a alors cherché la chaleur de dissolution de ce

corps ; on a trouvé vers 9°, pour la dissolution d'un équivalent de cyanure de sodium anhydre dans 100 H^2O^2,

$$-0^{Cal},484, \quad -0^{Cal},474, \quad -0^{Cal},553,$$

ou, en moyenne, $-0^{Cal},50$.

On connaît d'ailleurs la chaleur dégagée par l'acide cyanhydrique en dissolution sur une dissolution de soude ; M. Berthelot a indiqué pour cette réaction le nombre $2^{Cal},9$.

$$\text{HCy diss.} + \text{NaO diss.} = \text{NaCy diss.} \ldots\ldots \quad +2^{Cal},9$$

On peut dès lors calculer la chaleur de formation du cyanure de sodium solide, depuis le cyanogène gazeux et le sodium, au moyen des cycles suivants :

État initial......	Na, Cy gaz, H, O
État final.......	NaCy dissous, HO

Premier cycle.

	Cal
Na + O = NaO diss..................	+ 77,6
H + Cy gaz = HCy diss...............	+ 13,9
NaO diss. + HCy diss. = NaCy diss. + HO	+ 2,9
	+ 94,4

Deuxième cycle.

	Cal
Na + Cy gaz = NaCy solide............	x
NaCy solide = NaCy dissous...........	− 0,5
H + O = HO liquide..................	+ 34,5
	x + 34,0

d'où

$$x = +60^{Cal},4.$$

Les nombres correspondants relatifs aux combinaisons du chlore, du brome et de l'iode avec le sodium pour former les corps solides sont :

	Cal
Na + Cl gaz = NaCl solide.............	+ 97,3
Na + Br gaz = NaBr solide	+ 90,7
Na + I gaz = NaI solide..............	+ 74,2
Na + Cy gaz = NaCy solide	+ 60,4

Pour avoir la chaleur dégagée depuis les éléments, il suffit de retrancher de $60^{Cal},4$ les $37^{Cal},3$ absorbées dans la formation du cyanogène gazeux :

$$Na + C^2 + Az = NaC^2Az \text{ solide} \ldots\ldots\ldots + 23^{Cal},1$$

II. — Hydrates de cyanure de sodium.

1. *Hydrate de cyanure de sodium* NaCy, 4HO. — Ce composé se forme lorsqu'on dissout à chaud le cyanure anhydre dans l'alcool à 75°. Par refroidissement l'hydrate se dépose en lames minces. On s'est assuré que ces cristaux ne contenaient pas d'alcool. Il est nécessaire d'employer l'alcool plutôt que l'eau, parce que le cyanure de sodium, très soluble dans l'eau, s'altère lorsqu'on évapore sa solution concentrée à l'aide d'une douce chaleur. L'évaporation dans le vide, d'ailleurs plus longue, donne un produit plus ou moins effleuri. Cet hydrate, placé dans le vide en présence de l'acide sulfurique, perd peu à peu toute son eau en donnant du cyanure de sodium anhydre parfaitement blanc, tandis que le cyanure obtenu en précipitant la dissolution alcoolique de soude par l'acide cyanhydrique est très légèrement jaunâtre. Le cyanogène et le sodium ont été dosés comme précédemment; l'eau l'a été par la perte de poids éprouvée par le corps placé dans le vide; on a ainsi trouvé :

	Trouvé.	Calculé.
Cy........	30,56	30,58
Na........	26,82	27,06
HO.....	41,90	42,36
	99,28	100,00

Ce corps répond aux hydrates connus des chlorure, bromure et iodure de sodium, c'est-à-dire que le parallélisme entre les sels haloïdes et les cyanures se poursuit jusque dans la formation des mêmes hydrates.

2. J'ai déterminé sa chaleur de dissolution vers 9° ; j'ai trouvé :

$$-4^{Cal},395, \quad -4^{Cal},380, \quad -4^{Cal},465$$

ou, en moyenne, $-4^{Cal},41$.

Ceci permet de calculer la chaleur dégagée dans la formation de l'hydrate.

On a :

État initial...... NaCy solide, 4HO liquide
État final........ NaCy, 4HO dissous.

Premier cycle.

NaCy solide + 4HO liquide = NaCy, 4HO solide...	x
NaCy, 4HO solide = NaCy, 4HO dissous	$-4^{Cal},41$

Deuxième cycle.

NaCy solide = NaCy, 4HO dissous..............	$-0^{Cal},5$

d'où

NaCy solide + 4HO liquide = NaCy, 4HO solide...	$+3^{Cal},91$

Ceci est la chaleur de formation depuis le cyanure anhydre et l'eau liquide. Pour avoir la chaleur de formation depuis le cyanure anhydre et l'eau solide, il suffit de retrancher les $2^{Cal},88$ absorbées dans la solidification des quatre équivalents d'eau.

NaCy solide + 4HO solide = NaCy, 4HO solide ...	$+1^{Cal},03$

M. Berthelot a trouvé, pour les hydrates de bromure et d'iodure de sodium correspondants, les nombres suivants, voisins des précédents :

	Eau liquide.	Eau solide.
	Cal	Cal
NaBr + 4HO = NaBr, 4HO solide.......	+4,15	+1,27
NaI + 4HO = NaI, 4HO solide........	+5,3	+2,4

On n'a pas la donnée correspondante pour le composé $NaCl, 4HO$, ce corps étant très peu stable ; il perd son eau un peu au-dessus de $-10°$. L'hydrate $NaBr, 4HO$ s'obtient en faisant cristalliser une dissolution de bromure de sodium à basse température. L'hydrate d'iodure de sodium est un peu plus stable. Les chaleurs de formation sont, on le voit, du même ordre de grandeur pour le cyanure, le bromure et l'iodure.

3. *Hydrate de cyanure de sodium* $NaCy, HO$. — On l'obtient dans une dissolution alcoolique plus riche en alcool que celle qui fournissait les cristaux $NaCy, 4HO$. Lorsqu'on évapore une solution de ce dernier hydrate dans l'alcool à 75°, en présence de chaux vive qui absorbe la vapeur d'eau sans absorber l'alcool, la richesse alcoolique du liquide augmente peu à peu, et il se dépose des cristaux jaunâtres ne contenant pas d'alcool. Lorsqu'on a recueilli ces cristaux, le titre de l'alcool était arrivé à 85°.

Voici les résultats que l'analyse a donnés pour ce corps :

	Trouvé.	Calculé.
Cy................	44,55	44,81
Na................	40,14	39,65
HO................	15,31	15,53
	100,00	100,00

4. La chaleur de dissolution a été mesurée vers 6° et trouvée égale à $-1^{Cal},01$ dans $100H^2O^2$. On conclut de là, comme précédemment,

	Eau liquide.	Eau solide.
$NaCy$ solide + HO = $NaCyHO$ solide..	$+0^{Cal},51$	$-0^{Cal},21$

On conclut aussi de là

	Eau liquide.	Eau solide.
$NaCyHO$ sol. + $3HO$ = $NaCy, 4HO$ sol.	$+3^{Cal},40$	$+1^{Cal},24$

Cet hydrate présente ceci de singulier, que la chaleur dégagée par la fixation du premier équivalent d'eau est plus faible que la moyenne des chaleurs dégagées par l'union des trois suivants. En outre, la chaleur de formation rapportée à l'eau solide est négative. Ce cas n'est pas unique, mais il est assez rare; on l'a constaté pour certains butyrates et pour le chlorure de cadmium :

$$\text{CdCl} + 2\,\text{HO solide} = \text{CdCl solide} \ldots\ldots \quad -0^{\text{Cal}},3$$

CHAPITRE II.

CYANURES ALCALINO-TERREUX.

I. — Cyanure de baryum.

1. On a indiqué comme préparation du cyanure de baryum la calcination du ferrocyanure de baryum à l'abri du contact de l'air, mais ce procédé est peu propre à donner un produit pur; il est d'ailleurs peu commode.

J'ai d'abord essayé le procédé qui m'avait servi dans l'étude du cyanure de sodium et j'ai fait passer un courant d'acide cyanhydrique anhydre dans une dissolution alcoolique de baryte de concentration variable. J'ai obtenu divers composés blancs, amorphes, et qui, analysés, ont présenté des compositions très variables. Le baryum a varié de 58 à 65,8 pour 100, le cyanogène de 22 à 25 pour 100. En outre, tous ces composés contenaient de l'alcool et de l'eau. L'alcool a été dosé en dissolvant dans de l'eau un poids connu des corps, précipitant le baryum par du sulfate de potasse, de façon à avoir en dissolution du cyanure de potassium plus stable que le cyanure de baryum. On distillait alors jusqu'à ce qu'on eût recueilli la moitié environ du liquide. On prenait son titre alcoométrique soit directement, soit, lorsque le liquide contenait de l'ammoniaque, après avoir neutralisé cette base et distillé de nouveau. Voici les résultats trouvés avec

deux produits provenant d'opérations différentes. L'eau a été dosée par différence.

	I.	II.
Cy...............	24,28	22,19
Ba...............	65,43	58,90
$C^4H^6O^2$...........	5,59	6,92
HO...............	4,70	11,99
	100,00	100,00

La quantité de baryte est un peu plus grande que celle que l'on calculerait d'après le cyanogène employé; mais cette différence est faible : elle doit tenir à la réaction de l'eau, mise en liberté dans l'action de l'acide cyanhydrique sur la baryte, sur l'alcoolate de baryte. Ces composés paraissent être surtout formés de combinaisons du cyanure de baryum anhydre avec l'eau, mélangées avec des combinaisons analogues formées avec l'alcool. Ces corps perdent l'eau et l'alcool à 100° dans le vide, mais en se décomposant assez rapidement.

Devant ces résultats j'ai renoncé à cette méthode et j'ai fait arriver de l'acide cyanhydrique anhydre au travers d'une masse de cristaux d'hydrate de baryte. La masse doit être refroidie et bien agitée pour éviter la présence en certains points d'un excès d'acide cyanhydrique. Les cristaux se transforment en cyanure de baryum qui fond dans l'eau de cristallisation de l'hydrate de baryte. On obtient ainsi la solution la plus concentrée qu'il soit possible. Avec la baryte anhydre ou même l'hydrate BaO, HO, la réaction est trop vive et le cyanure se décompose au fur et à mesure de sa production. Vers la fin de la préparation, il est nécessaire de surveiller très attentivement la marche de l'opération pour faire cesser le courant d'acide cyanhydrique avant que les derniers cristaux aient disparu, et de façon à avoir un excès de baryte dissous dans la liqueur. Elle est alors assez stable pour être conservée pendant quelque temps. Au moment de l'évaporer, on lui ajoute

une quantité d'acide cyanhydrique un peu supérieure à celle qui serait nécessaire pour saturer la baryte restée en dissolution et on la met dans le vide en présence de l'acide sulfurique et d'une petite quantité de potasse caustique qui absorbe rapidement l'excès d'acide cyanhydrique. De cette façon on évite la décomposition de la dissolution. Cette dissolution, de couleur ambrée, donne par évaporation des cristaux prismatiques qui constituent un hydrate de cyanure de baryum, BaCy, 2HO.

2. *Hydrate de cyanure de baryum* BaCy, 2HO. — Ces cristaux sont très déliquescents et se recouvrent rapidement à l'air d'une couche opaque de carbonate de baryte. Ces propriétés m'ont empêché de les mesurer.

On a trouvé pour leur composition :

	Trouvé.	Calculé.
Cy	22,56	23,11
Ba	59,21	60,88
HO	17,87	16,01
	99,64	100,00

Cette formule répond à celle des hydrates connus de chlorure et de bromure de baryum.

3. *Hydrate de cyanure de baryum*, BaCy, HO. — L'hydrate précédent, exposé dans le vide, en présence de l'acide sulfurique à la température ordinaire, perd 1éq d'eau. Le produit analysé a donné les résultats suivants :

	Trouvé.	Calculé.
Cy	25,06	25,12
Ba	65,58	66,18
HO	9,02	8,70
	99,66	100,00

C'est un corps blanc amorphe, moins facilement décomposable par la chaleur que le premier.

4. *Cyanure de baryum anhydre*. — Pour le préparer,

j'ai déshydraté les corps précédents; mais cette opération doit être menée très lentement à cause de la facile altération de ces sels en présence de l'eau pour une température même peu élevée.

L'appareil dont je me suis servi consistait en un ballon où l'on plaçait le corps à déshydrater; il était chauffé au bain-marie. On pouvait y faire le vide et en même temps de l'air sec y rentrait par une pointe très effilée, de façon que la pression était toujours très faible. Ce courant d'air entraînait la vapeur d'eau et barbotait dans une solution titrée d'acide sulfurique. On pouvait ainsi vérifier, à la fin de l'expérience, s'il s'était formé de l'ammoniaque.

Si l'on emploie le premier hydrate Ba Cy, 2 HO, il est nécessaire de ne pas chauffer au delà de 30° ou 35° pendant un temps suffisant pour expulser le premier équivalent d'eau. Lorsqu'on s'est assuré, par une pesée du ballon, que la moitié de l'eau est partie, on porte la température à 75° : au bout de vingt-quatre heures il restait 7,7 pour 100 d'eau ; après quarante heures, 4,0 pour 100. On portait alors la température à 100° : au bout de six heures, il restait seulement 1,3 pour 100 d'eau, le produit, après douze heures, ne contenait plus d'eau. Analysé, il a donné les nombres suivants :

	Trouvé.	Calculé.
Cy................	27,21	27,50
Ba................	72,04	72,50
	99,25	100,00

Il est nécessaire d'opérer ainsi et de ne porter la température à 100° que lorsque la majeure partie de l'eau, le quart environ, est déjà partie. Il y a aussi avantage à employer l'hydrate Ba Cy, HO ; on évite ainsi la première période de l'opération, celle où il faut chauffer à 30°, qui est longue et délicate.

Le cyanure de baryum ainsi obtenu est blanc, très avide d'eau. Un litre d'eau en dissout 800^{gr}, un litre d'alcool à 70°, 180^{gr}, vers 14°.

5. Pour avoir les données thermiques relatives à ces corps, il était nécessaire de mesurer la chaleur de neutralisation de l'acide cyanhydrique par la baryte et les chaleurs de solution du cyanure anhydre et des deux hydrates.

J'ai trouvé pour la réaction

$$\text{BaO dissous} + \text{HCy dissous} = \text{BaCy dissous};$$

vers 7°,

$$+3^{Cal},150, \quad +3^{Cal},188,$$

ou, en moyenne, $+3^{Cal},17$.

Pour la chaleur de dissolution du cyanure de baryum anhydre, j'ai trouvé, vers 9°,

$$+0^{Cal},909, \quad +0^{Cal},867,$$

ou, en moyenne, $+0^{Cal},89$.

La chaleur de dissolution de l'hydrate BaCy, HO a été trouvée, vers 5°, de

$$-1^{Cal},05.$$

Pour l'hydrate BaCy, 2HO, cette quantité a été, vers 7°, de

$$-2^{Cal},248, \quad -2^{Cal},335,$$

ou, en moyenne, $-2^{Cal},28$.

La chaleur d'oxydation du baryum étant inconnue, on ne peut pas calculer la chaleur de formation du cyanure de baryum depuis ses éléments. Nous allons seulement voir la chaleur de formation des divers hydrates.

La chaleur de formation du premier hydrate BaCy, HO depuis le cyanure solide et l'eau liquide est égale à la différence des chaleurs de dissolution de cet hydrate et du corps anhydre, soit $+1^{Cal},94$ et, depuis l'eau solide, $+1^{Cal},22$.

Celle du second hydrate depuis l'eau liquide est de même la différence des nombres — 2,28 et + 0,89, soit + 3^{Cal},17 et, depuis l'eau solide, + 1^{Cal},73.

On a en outre

$$BaCyHO \text{ solide} + HO \text{ solide} \ldots\ldots \quad + 0^{Cal},39$$

Les nombres relatifs à l'hydrate BaCy,2HO, 3^{Cal},17 et 1^{Cal},73 sont très voisins des nombres correspondants obtenus avec les hydrates analogues du chlorure et du bromure de baryum.

	Eau liquide.	Eau solide.
	Cal	Cal
BaCl solide + 2HO = BaCl,2HO solide...	+ 3,4	+ 2,0
BaBr solide + 2HO = BaBr,2HO solide...	+ 4,6	+ 3,2
BaCy solide + 2HO = BaCy,2HO solide...	+ 3,17	+ 1,7

II. — Cyanure de strontium.

1. J'ai procédé, pour obtenir ce cyanure, de la même façon qu'avec le baryum. J'ai fait passer un courant d'acide cyanhydrique anhydre à travers une masse de cristaux d'hydrate de strontiane. On doit prendre dans cette préparation les mêmes précautions, la dissolution s'altérant aussi facilement que celle du cyanure de baryum par un excès d'acide cyanhydrique. La liqueur évaporée dans le vide donne des cristaux blancs appartenant au système du prisme orthorhombique. Ils se recouvrent rapidement d'une couche de carbonate de strontiane et sont très déliquescents. On a dû, pour les mesurer, recouvrir leurs faces d'une lame de mica. Bien que ce procédé ne soit pas très précis, on a trouvé, à diverses reprises, des nombres assez concordants. Les cristaux présentaient les faces m, p, g^1 et a^1. On a trouvé pour l'angle du prisme $mm = 118°23'$: c'est une moyenne des trois valeurs 118°10', 118°34', 118°25' que l'on a obtenues. De même,

on a pris pour *ma'* le nombre 129°54', moyenne des nombres 129°55', 129°54', 129°53'.

Quelques-uns de ces cristaux étaient maclés et présentaient l'aspect de la staurotide maclée parallèlement à $e^{\frac{2}{3}}$

Ces cristaux ont été analysés, et on a trouvé pour leur formule SrCy, 4HO.

	Trouvé.	Calculé.
Cy................	24,14	24.58
Sr................	40.83	41,37
HO................	35,03	34,05
	100,00	100,00

Je n'ai pas pu enlever à ce corps l'eau qu'il contient. A la température ordinaire dans le vide, il perd l'eau qu'il contient peu à peu, mais en même temps il perd de l'acide cyanhydrique. Les propriétés sont en quelque sorte intermédiaires, au point de vue de la stabilité, entre le cyanure de baryum qu'on peut obtenir cristallisé et anhydre et le cyanure de calcium qu'on ne peut avoir solide.

2. J'ai mesuré la chaleur de dissolution de l'hydrate à la température de 8° dans $100 H^2O^2$; j'ai trouvé les nombres

$$-2^{Cal},107, \quad -2^{Cal},045,$$

ou, en moyenne, $-2^{Cal},076$.

J'ai mesuré également la chaleur de neutralisation de l'acide cyanhydrique par la strontiane dissoute; j'ai trouvé, vers 7°, les nombres

$$+3^{Cal},135, \quad +3^{Cal},135,$$

ou, en moyenne, $+3^{Cal},135$.

On a donc

SrO dissous + HCy dissous = SrCy diss. + HO... $+3^{Cal},13$

On peut trouver la chaleur de formation de l'hydrate

SrCy, 4HO solide, depuis le strontium, le cyanogène gazeux, l'eau liquide au moyen des deux cycles suivants :

État initial .... SrCy, H, O, 4HO liquide
État final .... SrCy, 4HO dissous HO

Premier cycle.

	Cal
Sr + Cy + 4HO liquide = SrCy, 4HO solide.....	x
SrCy, 4HO solide + eau = SrCy, 4HO dissous . . .	— 2,07
H + O = HO	+ 34,50
	x + 32,43

Deuxième cycle.

	Cal
Sr + O + eau = SrO dissous..................	79,1
H + Cy = HCy dissous......................	13,9
SrO dissous + HCy dissous = SrCy, 4HO dissous .	+ 3,13
	96,13

d'où

$$x = 63^{\text{Cal}},7.$$

On a donc

Sr + Cy + 4HO liquide = SrCy 4HO solide	+ 63Cal,7
Sr + Cy + 4HO solide = SrCy 4HO solide.......	+ 60Cal,8

III. — Cyanure de calcium.

1. Ce corps a été étudié par la plupart des auteurs à l'état de dissolution. On peut l'obtenir en dissolution très concentrée, mais alors la liqueur ne tarde pas à se décomposer même à l'abri de l'air et que la chaux ou l'acide cyanhydrique soit en excès. Au contraire, à partir d'une certaine dilution, la liqueur se conserve, quel que soit le corps mis en excès, l'acide ou la base. Si l'on évapore dans le vide une de ces dissolutions étendues, elle reste incolore jusqu'à ce qu'elle atteigne une certaine concentration, puis en peu de temps elle se décompose; elle dégage de l'ammoniaque, de l'acide cyanhydrique. L'altération des dissolutions concentrées est plus rapide lorsque c'est l'acide

cyanhydrique qui est en excès. Dans le but de prévenir la décomposition de ces dissolutions, je les ai placées dans le vide, en présence de l'acide sulfurique et de la potasse, pour absorber l'acide cyanhydrique au fur et à mesure de sa mise en liberté. Dans ces conditions, la liqueur est restée incolore et n'a pas tardé à cristalliser. Les cristaux ainsi obtenus sont en petites aiguilles; c'est un produit de décomposition du cyanure de calcium, c'est un cyanure basique. Il a pour formule $3CaO, CaCy, 15HO$. C'est donc un composé analogue à l'oxychlorure de calcium décrit d'abord par Rose, qui lui a assigné la formule $3CaO, CaCl, 15HO$.

	Trouvé.	Calculé.
Cy................	9,78	9,81
Ca................	29,40	30,19
HO + O...........	60,82	60,00

Ce corps, abandonné dans le vide, perd de l'eau et de l'acide cyanhydrique; au bout d'un certain temps il ne reste que de la chaux. Aussi, lorsqu'on prépare ce corps comme nous l'avons dit, les cristaux qui se forment à la surface se décomposent en même temps; tandis que ceux qui se déposent au fond du vase au sein d'une dissolution contenant de l'acide cyanhydrique présentent la composition trouvée. Ce mode de préparation est long. Un moyen plus expéditif donnant le corps amorphe et moins pur consiste à faire passer dans de la chaux en suspension dans de l'eau de l'acide cyanhydrique en quantité suffisante pour neutraliser la moitié seulement de la chaux. On laisse alors quelque temps la dissolution en contact avec la chaux non dissoute.

On a alors une dissolution de cyanure de calcium et la partie non dissoute est de l'oxycyanure, mais il contient toutes les impuretés de la chaux employée.

Ce corps est décomposé par l'eau et par l'alcool en chaux

qui se précipite et cyanure de calcium qui se dissout. On voit combien est faible la stabilité des dissolutions concentrées de cyanure de calcium. Nous avons retrouvé la même tendance dans les cristaux d'hydrate de cyanure de strontium, que l'on ne peut priver d'eau sans qu'ils perdent en même temps de l'acide cyanhydrique.

L'action de l'alcool sur les dissolutions concentrées de cyanure de calcium et de cyanure de strontium est remarquable; ce corps précipite de ces dissolutions une petite quantité de chaux ou de strontiane.

J'ai retrouvé dans l'étude des cyanures métalliques proprement dits des exemples de la même tendance que possèdent les cyanures à former des combinaisons basiques.

2. Les données thermiques relatives à l'oxycyanure de calcium et au cyanure de calcium dissous ont été déterminées : on a trouvé pour l'action de la chaux dissoute sur l'acide cyanhydrique dissous, vers 7°, les nombres

$$3^{Cal},189, \quad 3^{Cal},261,$$

ou, en moyenne, $3^{Cal},22$:

$$CaO \text{ diss.} + HCy \text{ diss.} = CaCy \text{ diss.} \ldots\ldots \quad 3^{Cal},22$$

De là on peut conclure la chaleur de formation du cyanure de calcium dissous depuis le calcium et le cyanogène gazeux. On a :

État initial....................	Ca, Cy gaz H, O
État final.....................	CaCy dissous HO

Premier cycle.

	Cal
Ca + O = CaO dissous...............	+ 75,05
H + Cy gaz = HCy dissous...........	+ 13,9
CaO diss. + HCy diss. = CaCy diss. + HO	+ 3,22
	92,17

Deuxième cycle.

Ca + Cy = CaCy dissous.............	x
H + O = HO liquide................	$34^{Cal},5$
	$x + 34^{Cal},5$

d'où

$$x = 57^{Cal},67.$$

J'ai déterminé la chaleur de formation de l'oxycyanure de calcium en le décomposant par l'acide chlorhydrique étendu; j'ai opéré vers 15° : j'ai trouvé les nombres

$$+46^{Cal},69, \quad 47^{Cal},36,$$

ou, en moyenne, $47^{Cal},0$.

On déduit de là la chaleur de formation de ce corps depuis la chaux dissoute, le cyanure dissous et l'eau liquide au moyen des deux cycles suivants :

État initial.. 3CaO diss., Ca, Cy gaz, 3HCl diss., H, Cl, 15HO.
État final... 4CaCl dissous, HCy dissous, 18HO

Premier cycle.

	Cal
Ca + Cy = CaCy dissous.............	+ 57,67
3CaO diss. + CaCy diss. + 15HO liq. = 3CaOCaCy, 15HO diss..........	x
H + Cl = HCl dissous...............	+ 39,3
3CaO, CaCy, 15HO + 4HCl = 4CaCl diss. + HCy diss. + 18HO.	+ 47,0
	x + 143,97

Deuxième cycle.

	Cal
3CaO diss. + 3HCl = 3CaCl + 3HO ...	42,0
Ca + Cl = CaCl dissous...............	93,8
H + Cy gaz = HCy dissous............	13,9
	149,7

d'où

$$x = +5^{Cal},73.$$

La formation de l'oxycyanure de calcium est une nouvelle

preuve des équilibres qui se produisent au sein des dissolutions formées par les acides faibles, et en vertu desquels l'acide libre peut coexister ou avec la base libre et une partie du sel non décomposé ou avec un sel basique soluble ou insoluble.

CHAPITRE III.

CYANURES ET OXYCYANURES DE ZINC, DE PLOMB, DE CADMIUM, DE MERCURE.

I. — CYANURE DE ZINC.

1. Le cyanure de zinc est un composé bien connu. C'est une poudre blanche, amorphe, insoluble dans l'eau. Je l'ai préparé au moyen de l'acétate de zinc et de l'acide cyanhydrique. Voici l'analyse du composé lavé et séché à 100° :

	Trouvé.	Calculé.
C	20,30	20,51
Az	24,01	23,94
Zn	55,15	55,55
	99,46	100,00

Le cyanure de zinc est insoluble dans l'acide cyanhydrique, mais il est soluble en très petite quantité (4gr par litre) dans une dissolution concentrée d'acétate de zinc et aussi (2gr par litre) dans une solution concentrée de sulfate de zinc. Il se dissout aussi, mais en moindre quantité, dans les dissolutions étendues de ces mêmes sels. C'est grâce à cette propriété que j'ai réussi à obtenir le cyanure de zinc cristallisé. Voici comment on a opéré : Dans un vase rempli de tubes de verre on a superposé, par ordre de densité, une solution concentrée d'acétate de zinc, une couche d'eau distillée, une dissolution concentrée d'acide cyanhydrique.

Ces liquides se mélangent peu à peu par diffusion et il

se dépose sur les tubes de verre qui remplissent le flacon des cristaux très brillants de cyanure de zinc. La dimension moyenne des cristaux est d'environ 1^{mm}; cependant on a obtenu un prisme présentant jusqu'à $0^{m},006$ dans sa plus grande dimension.

Ces cristaux appartiennent au type du prisme orthorhombique; ils sont très faciles à mesurer; ils présentent les faces m et b'. On a trouvé :

Angle du prisme	$mm =$	$91°42'$
	$mb' =$	$145°44'$

2. Le cyanure de zinc amorphe se dissout facilement dans les acides étendus. Le cyanure cristallisé, pulvérisé et passé au tamis de soie, ne se dissout qu'avec une extrême lenteur; en outre, comme la chaleur dégagée est peu considérable, on n'a pu avoir exactement sa chaleur de dissolution.

Pour le cyanure amorphe on a trouvé, vers 12°,

$$+1^{Cal},652, \quad +1^{Cal},747, \quad +1^{Cal},700.$$

ZnCy + HCl diss. = ZnCl diss. + HCy diss....... $+1^{Cal},7$

C'est le seul procédé que l'on peut employer; l'acétate de zinc n'est pas précipité en totalité par l'acide cyanhydrique, même en léger excès; d'ailleurs l'acide acétique dissout une petite quantité de cyanure de zinc : c'est la réaction inverse. La précipitation du sulfate de zinc par le cyanure de potassium donne un cyanure de zinc qu'il est difficile de débarrasser d'une petite quantité de potassium.

La réaction

ZnCy + HCl diss. = ZnCl diss. + HCy diss....... $+1^{Cal},7$

permet de calculer la chaleur de formation du cyanure de zinc depuis les éléments :

État initial...........	Zn, Cl, H, Cy gaz
État final............	ZnCl dissous, HCy dissous

Premier cycle.

	Cal
Zn + Cl = ZnCl dissous	+ 56,4
H + Cy = HCy dissous...............	+ 13,9
ZnCl dissous + HCy dissous...........	0,0
	70,3

Deuxième cycle.

	Cal
Zn + Cy gaz = ZnCy.................	x
H + Cl = HCl dissous................	39,3
ZnCy + HCl diss. = ZnCl diss. + HCy..	1,7
	x + 41,0

d'où

$$\text{Zn} + \text{Cy gaz} = \text{ZnCy} \ldots\ldots \quad + 29^{\text{Cal}},3$$

3. J'ai été amené à rechercher s'il ne se formait pas de cyanure de zinc basique lorsque l'on met en contact longtemps de l'oxyde de zinc avec l'acide cyanhydrique en excès; cette idée m'a été suggérée par l'étude du cyanure de cadmium, qui donne dans ces conditions un oxycyanure, comme nous le verrons plus loin. Après deux ou trois jours de contact entre les deux corps, j'ai analysé le produit solide demeuré dans le flacon. La composition s'éloignait peu de la formule 3ZnCy, ZnO. En voici l'analyse :

	Trouvé.	Calculé.
Zn........	60,18	59,46
Cy........	36,11	35,91
O.........	3,71	4,63
	100,00	100,00

J'ai mesuré la chaleur de dissolution de ce corps dans l'acide chlorhydrique; j'ai trouvé, vers 19°,5,

$$+ 12^{\text{Cal}},8$$

pour la réaction

$$3\text{ZnCy}, \text{ZnO} + 4\text{HCl} = 4\text{ZnCl} + \text{HO} + 3\text{HCy}.$$

Calculons d'après cela la chaleur de formation de ce composé depuis le cyanure de zinc et l'oxyde de zinc.

État initial... $4Zn, 3Cy, O, 4H, 4Cl$
État final..... $4ZnCl$ dissous, $HO, 3HCy$

Premier cycle.

	Cal
$4H + 4Cl = 4HCl$ dissous....................	$+157,2$
$3Zn + 3Cy = 3ZnCy$........................	$+87,9$
$3ZnCy + ZnO = 3ZnCy, ZnO$	x
$Zn + O = ZnO$............................	$+43,2$
$3ZnCy, ZnO + 4HCl = 4ZnCl + HO + 3HCy$..	$+12,8$
	$x + 301,1$

Deuxième cycle.

	Cal
$4Zn + 4Cl = 4ZnCl$ dissous..................	$+225,6$
$3H + 3Cy = 3HCy$ dissous..................	$+41,7$
$H + O = HO$................................	$+34,5$
	$301,8$

Ce qui donne pour x la valeur $+0^{Cal},7$, qui est nulle dans les limites d'erreur des expériences, la plupart des données, ainsi que les erreurs commises sur elles, ayant été multipliées par des nombres comme 3 et 4. Si l'on consulte les analogies, on voit qu'un corps analogue, l'oxycyanure de cadmium étudié plus loin, se forme avec un dégagement de chaleur de $11^{Cal},0$. Il est donc probable que l'on n'a affaire ici qu'à un simple mélange d'oxyde et de cyanure de zinc.

II. — Cyanure de plomb.

1. On a indiqué comme préparation de ce corps l'action du cyanure de calcium sur l'acétate neutre de plomb (Scheele), de l'acide cyanhydrique sur le sucrate de plomb (Rodgers) et sur le nitrate de plomb. Ce dernier procédé ne donne rien (Erlenmeyer); je me suis assuré que les autres donnaient non du cyanure de plomb, mais un cyanure de plomb basique, décrit d'ailleurs par divers auteurs (Kugler, Erlenmeyer) et obtenu par eux à l'aide

d'autres procédés : action de l'ammoniaque sur un mélange d'acétate basique de plomb et d'acide cyanhydrique. Erlenmeyer assigne à ce composé la formule 2PbO, PbCy; Kugler trouve des résultats différents; voici leurs analyses:

	Calculé d'après la formule 2PbO, PbCy.	Trouvé. Erlenmeyer.	Trouvé. Kugler.	Calculé d'après la formule 3PbO, PbCy, HO.
C....	3,39	3,35	2,78	2,54
Az...	3,95	3,90	2,34	2,96
Pb....	88,14	88,09	87,22	87,53
O....	4,52	4,56	6,00	5,07
HO...	0,00	0,00	1,66	1,90
	100,00	99,90	100,00	100,00

L'analyse de Kugler paraît avoir été faite sur un produit altéré par l'acide carbonique de l'air : il contient plus de carbone que d'azote.

2. Le procédé que j'ai employé consiste à précipiter une solution d'acétate neutre de plomb par le cyanure de potassium. On a ainsi un précipité blanc abondant qu'on a lavé à l'abri du contact de l'air. On l'a séché ensuite dans le vide : il a gardé un équivalent d'eau. Par l'action de l'acide cyanhydrique en excès sur l'oxyde de plomb, laissés en contact pendant quelque temps, on obtient le même oxycyanure. Voici les résultats de l'analyse; ils concordent avec la formule 2PbO, PbCy, HO :

	Trouvé.	Calculé.
Pb........	85,72	85,89
C.........	2,99	3,31
Az........	3,70	3,87
HO.......	2,46	2,49
O.........	5,13	4,44
	100,00	100,00

Je n'ai pu lui faire perdre son eau sans lui enlever en même temps un peu d'acide cyanhydrique.

3. Ce composé est insoluble dans l'eau. Les diverses

réactions qui lui donnent naissance étant incomplètes, je l'ai dissous dans l'acide azotique étendu pour avoir sa chaleur de formation. On a trouvé, vers 19°,

$$+18^{Cal},36, \quad +18^{Cal},43,$$

ou, en moyenne, $+18^{Cal},4$, pour la réaction

$$2PbO\,PbCy\,HO + 3AzO^5,HO \text{ étendu} = 3PbO,AzO^5 + HCy \text{ diss.}$$

On peut déduire de là la chaleur de formation de ce corps depuis le plomb, le cyanogène gazeux, l'oxyde de plomb et l'eau : Pb + Cy + 2PbO + HO.

État initial. PbCy gaz, 2PbO HO liquide H, O, $3AzO^5$ étendu
État final.. 3PbO, AzO^5 diss., HCy dissous

Premier cycle.

	Cal
Pb + O = PbO	+ 25,5
3PbO + $3AzO^5$ étendu = 3PbO AzO^5 diss	+ 23,1
H + Cy gaz = HCy dissous	+ 13,9
3PbO, AzO^5 + HCy	0,0
	62,5

Deuxième cycle.

	Cal
Pb + Cy + 2PbO + HO liquide = PbCy, 2PbO, HO.	x
PbCy, 2PbO, HO + $3AzO^5$ étendu = 3PbO, AzO^5 + HCy	+ 18,4
H + O = HO	34,5
	52,9

d'où

$$x = +9^{Cal},6,$$

et, avec l'eau solide,

$$Pb + Cy + 2PbO + HO \text{ sol.} = 2PbO,PbCy,HO \text{ sol.} \quad +8^{Cal},9$$

La petitesse de ce nombre indique pour la formation du cyanure de plomb une quantité de chaleur faible, d'après les analogies tirées des corps pour lesquels on connaît à la fois les chaleurs de formation du cyanure et de l'oxycya-

nure, tels que le cadmium et le mercure, dont nous allons nous occuper.

III. — Cyanure de cadmium.

1. Les propriétés indiquées par les divers auteurs pour le cyanure de cadmium varient sensiblement avec le procédé de préparation employé. J'ai constaté que l'on pouvait obtenir soit le cyanure, soit un cyanure basique. C'est probablement à l'existence de ces deux corps qu'il faut attribuer les différences des propriétés signalées. Rammelsberg prépare le cyanure de cadmium par l'action de l'acide cyanhydrique sur l'oxyde de cadmium, filtrant la liqueur et évaporant doucement. Ce procédé donne en effet du cyanure de cadmium, mais il est long; le cyanure de cadmium est peu soluble dans l'eau; j'ai trouvé 17^{gr} par litre pour sa solubilité vers 15°. Il faut par suite évaporer une assez grande quantité de liquide pour obtenir une proportion notable de ce corps. Cette évaporation doit être conduite lentement. J'ai repris cette étude et j'ai vu que, même avec un excès d'acide cyanhydrique, tout l'oxyde de cadmium n'est pas transformé en cyanure. Le composé qui reste en présence du cyanure formé et de l'acide cyanhydrique en excès est un cyanure basique qui a pour formule 2CdCy, CdO, 5HO. J'en parlerai plus loin.

Suivant Rammelsberg, les sels de zinc ne sont pas précipités par les cyanures alcalins. Ils le sont suivant Wittstein. Ceci est une question de concentration des liqueurs. Pour les dissolutions concentrées il se forme un précipité de cyanure de cadmium. C'est le procédé que j'ai employé. J'ai précipité une solution saturée de sulfate de cadmium par une solution très concentrée de cyanure de potassium pur. La concentration était telle qu'il se déposait en même temps du sulfate de potasse. On lavait alors le précipité jusqu'à ce que tout le sulfate de potasse fût dissous, ce dont on s'assurait par un sel de baryte. Pendant ce lavage, on

perdait une certaine quantité de cyanure de cadmium, à cause de sa solubilité, néanmoins ce procédé est bien préférable au précédent. Le corps ainsi obtenu est blanc et d'un aspect cristallin. On a trouvé pour sa composition CdCy les nombres suivants :

	Trouvé.	Calculé.
Cy........	31,57	31,70
Cd........	68,24	68,30
	99,81	100,00

IV. — Cyanure basique de cadmium.

1. Nous avons vu que, lorsqu'on laissait en contact de l'oxyde de cadmium et de l'acide cyanhydrique en excès, l'on obtenait une petite quantité de cyanure de cadmium en dissolution avec un grand excès d'acide cyanhydrique en présence d'un composé blanc resté insoluble. C'est un cyanure basique qui, séché dans le vide, présente la composition 2CdCy, CdO, 5HO. En voici l'analyse :

	Trouvé.	Calculé.
Cy.........	19,15	19,04
Cd.........	61,42	61,53
HO + O....	19,43	19,43
	100,00	100,00

2. Étudions maintenant les quantités de chaleur qui président à la formation de ces corps.

Le cyanure de cadmium a été décomposé par l'acide chlorhydrique étendu et par l'acide sulfurique étendu. On a trouvé pour la réaction

$$\mathrm{CdCy + HCl = CdCy + HCy},$$

vers 21°,

$+2^{\mathrm{Cal}},901$, $+2^{\mathrm{Cal}},897$, $+2^{\mathrm{Cal}},906$, ou, en moyenne, $+2^{\mathrm{Cal}},9$.

Pour la réaction

$$CdCy + SO^3, HO = CdO, SO^3 + HCy,$$

on a trouvé, vers 20°,

$$+ 4^{Cal},22, \quad + 4^{Cal},13,$$

ou, en moyenne, $4^{Cal},17$.

De la première réaction on déduit la chaleur de formation du cyanure de cadmium, à l'aide des deux cycles suivants :

État initial...... Cd, Cy gaz H, Cl
État final....... CdCl dissous, HCy dissous.

Premier cycle.

	Cal
Cd + Cy = CdCy solide...........	x
CdCy solide + HCl = CdCl + HCy..	+ 2,9
H + Cl = HCl dissous............	+ 39,3
	x + 42,2

Deuxième cycle.

	Cal
Cd + Cl = CdCl dissous...........	+ 48,1
H + Cy = HCy dissous............	+ 13,9
CdCl + HCy dissous..............	0,0
	62,0

d'où

Cd + Cy gaz = CdCy solide....... $+ 19^{Cal},8$

De la deuxième réaction on peut déduire la même quantité à l'aide des deux cycles suivants :

État initial......... Cd, Cy gaz O, H, SO^3 étendu
État final.......... HCy dissous, CdO, SO^3 dissous

Premier cycle.

	Cal
Cd + Cy gaz = CdCy solide........	x
H + O = HO....................	+ 34,5
CdCy + HO,SO^3 = CdO,SO^3 + HCy.	+ 4,2
	x + 38,7

Deuxième cycle.

	Cal
$Cd + O = CdO$..................	+ 33,2
$CdO + SO^3 = CdO, SO^3$...........	+ 11,9
$H + Cy = HCy$ dissous............	+ 13,9
$H + Cy + CdO, SO^3$..............	0
	59,0

d'où

$Cd + Cy$ gaz $= CdCy$ solide....... $+ 20^{Cal},3$

Nous prendrons la moyenne de ces deux nombres $19^{Cal},8$ et $20^{Cal},3$, soit $20^{Cal},0$..

3. *Chaleur de formation de l'oxycyanure de cadmium.*

Elle a été déterminée en dissolvant ce corps dans l'acide sulfurique étendu. Calculons sa chaleur de formation depuis le cyanure de cadmium, l'oxyde de cadmium et l'eau, tous trois solides. On le peut au moyen des deux cycles suivants, sachant que

$2CdCy, CdO, 5HO$ solide $+ 3SO^3$ étendu
$= 3CdO, SO^3 + 2HCy$ diss. dégage. $+ 6^{Cal},3$

Ce nombre est la moyenne de deux expériences qui ont donné, vers 18°, $+ 6^{Cal},136$ et $+ 6^{Cal},487$.

État initial. $2Cd, 2Cy$ gaz, $CdO, 5HO$ solide, $2O, 2H, 3SO^3$ étendu.
État final.. $3CdO, SO^3$ dissous, $2HCy$ dissous, $2HO$.

Premier cycle.

	Cal
$2Cd + 2Cy = 2CdCy$ solide.............	+ 40,0
$2CdCy$ solide $+ CdO$ solide $+ 5HO$ solide $= 2CdCy, CdO, 5HO$ solide............	x
$2CdCy, CdO, 5HO$ solide $+ 3SO^3$ étendu $= 3CdO SO^3 + 2HCy$................	+ 6,3
$2H + 2O = 2HO$.....................	+ 69,0
	$x + 115,3$

Deuxième cycle.

	Cal
$2Cd + 2O = 2CdO$	+ 66,4
$3CdO + 3SO^3$ étendu $= 3CdO, SO^3$ dissous.	+ 35,7
$2H + 2Cy = 2HCy$	+ 27,8
$3CdO, SO^3 + 2HCy$	0,0
$5HO$ solide $= 5HO$ liquide	− 3,6
	126,3

d'où

$$x = 11^{Cal},0.$$

Ces nombres peuvent expliquer ce qui se passe lorsque l'on met de l'oxyde de cadmium en présence d'acide cyanhydrique.

Si l'on calcule les quantités de chaleur qui répondent aux deux réactions

$$3CdO + 3HCy \text{ dissous} = 3CdCy + 3HO,$$
$$3CdO + 3HCy \text{ dissous} = 2CdCy, CdO, 5HO + HCy \text{ dissous},$$

on trouve que la première dégage $+21^{Cal},6$ et la seconde $+27^{Cal},6$. C'est le corps répondant au dégagement de chaleur maximum qui se produit surtout.

V. — Oxycyanure de mercure.

1. La chaleur de formation du cyanure de mercure ayant été déterminée par M. Berthelot, j'ai déterminé la chaleur de formation du cyanure basique $HgCy, HgO$, et d'un autre composé $3HgCy, HgO$ que j'ai réussi à préparer.

2. *Oxycyanure de mercure* $HgCy, HgO$. — Ce composé est bien connu; on l'obtient en chauffant une dissolution concentrée de cyanure de mercure en présence d'un excès d'oxyde de mercure. On filtre, et, par refroidissement, la liqueur dépose de fines aiguilles répondant à la composition $HgCy, HgO$. Voici leur analyse :

	Trouvé.	Calculé.
Hg	85,95	85,48
C..........	5,26	5,13
Az.........	5,81	5,98
O	2,78	3,41
	100,00	100,00

Ce composé se décompose avec explosion lorsqu'on le chauffe vers 175°. Aussi son analyse, par le procédé des analyses organiques, exige-t-elle une certaine précaution; le corps doit être mélangé avec une quantité d'oxyde de cuivre plus considérable que d'ordinaire.

3. *Oxycyanure de mercure* 3 HgCy, HgO. — Un composé de cette formule a été signalé autrefois par Grouvelle, mais il n'a pas analysé le corps, à cause des explosions qu'il produit lorsqu'on le chauffe; il avait remarqué que, lorsqu'on chauffe une dissolution de cyanure de mercure avec de l'oxyde de mercure, il ne se dissout qu'un équivalent de ce corps pour trois à peu près de cyanure employé; il en avait conclu l'existence de ce composé. Mais ceci s'explique aussi bien par un équilibre existant entre le cyanure de mercure et l'oxycyanure Hg Cy, HgO, dans la liqueur.

J'ai préparé le composé 3 Hg Cy, HgO en chauffant 5 parties de cyanure de mercure et 2 parties d'oxycyanure HgCy, HgO, en présence de 42 parties d'eau, c'est-à-dire de la quantité d'eau nécessaire pour dissoudre à froid tout le cyanure employé. Par refroidissement, la liqueur dépose une masse cristalline qui a la composition suivante : 3 HgCy, HgO.

	Trouvé.	Calculé.
Hg	82,35	82,31
C...........	7,21	7,41
Az..........	8,50	8,64
O	1,94	1,64
	100,00	100,00

Ce corps, comme le précédent, se décompose avec explosion lorsqu'on le chauffe; aussi doit-on prendre pour l'analyse les mêmes précautions.

4. Ces corps se dissolvent facilement dans l'acide chlorhydrique étendu. C'est ainsi que j'ai calculé leur chaleur de formation.

Chaleur de formation de l'oxycyanure HgO, HgCy.

État initial .... Hg, O, HgCy solide, H, Cl
État final.......... HgCl, HgCy, HO.

Premier cycle.

	Cal
H + Cl = HCl dissous	+ 39,3
Hg + O = HgO............................	+ 15,5
HgO + HgCy = HgO HgCy solide..............	x
HgO, HgCy + HCl = HgCl + HgCy + HO.......	+ 6,8
	x + 61,6

Deuxième cycle.

	Cal
H + O = HO...............................	+ 34,5
Hg + Cl = HgCl dissous......................	+ 29,8
HgCy solide = HgCy dissous	− 1,5
HgCl dissous + HgCy dissous..................	+ 0,2
HgCy dissous + HCl dissous..................	− 0,1
	+ 62,9

d'où

HgO solide + HgCy solide = HgO, HgCy solide.... + 1^Cal^,3

Voici le calcul analogue pour le second composé :

État initial.... 3HgCy, Hg, O, H, Cl
État final..... 3HgCy dissous, HgCl dissous, HO.

Premier cycle.

	Cal
H + Cl = HCl dissous........................	+ 39,3
Hg + O = HgO.	+ 15,5
HgO + 3HgCy solide = 3HgCy, HgO solide.......	x
3HgCy, HgO + HCl = HgCl + 3HgCy + HO....	+ 0,1
	x + 54,9

Deuxième cycle.

	Cal
$H + O = HO$	$+ 34,5$
$Hg + Cl = HgCl$ dissous	$+ 29,8$
$3 HgCy$ solide $= 3 HgCy$ dissous	$- 4,5$
$3 HgCy$ dissous $+ HgCl$ dissous	$+ 0,2$
$3 HgCy + 3 HCl$	$- 0,4$
	$+ 59,6$

d'où

$$x = + 4^{Cal},7.$$

On a donc

$HgO + HgCy = HgO, HgCy$ solide	$+ 1^{Cal},3$
$HgO + 3 HgCy = HgO, 3 HgCy$ solide ...	$+ 4^{Cal},7$

CHAPITRE IV.

ACIDE FERROCYANHYDRIQUE, FERROCYANURES.

I. — Acide ferrocyanhydrique.

1. Sa chaleur de formation à l'état dissous a été déterminée par M. Berthelot au moyen de l'acide cyanhydrique et du protoxyde de fer précipité et par l'action d'équivalents successifs d'acide sulfurique sur le ferrocyanure de potassium ; il a trouvé ainsi :

$$Fe + 2H + 3\,Cy \text{ gaz} = H^2FeCy^3 \text{ dissous} \ldots \quad + 53^{Cal},6$$

Pour étudier le rôle que jouaient les deux équivalents de base dans la saturation de l'acide ferrocyanhydrique, j'ai préparé cet acide et je l'ai neutralisé par un, puis par deux équivalents d'un certain nombre de bases.

2. L'acide a été préparé au moyen du ferrocyanure de potassium et de l'acide chlorhydrique. Lorsqu'on mêle les deux solutions en proportions équivalentes, il se forme de l'acide ferrocyanhydrique et du chlorure de potassium, tous deux dissous. On indique alors d'ajouter à la liqueur un mélange d'alcool et d'éther pour précipiter l'acide ferrocyanhydrique, mais on obtient un rendement beaucoup

plus fort ($\frac{29}{30}$ environ) en ajoutant au mélange assez d'éther pour saturer la liqueur. L'acide se précipite seul dans ces conditions en flocons blancs que l'on exprime à la trompe, qu'on lave avec de l'eau saturée d'éther, et que l'on sèche dans le vide. Après ces opérations, le corps a un peu bleui. On peut aussi le sécher à l'air vers 75°, mais il est alors un peu plus bleu; cependant l'altération de ce produit est à peine révélée par l'analyse. Cet acide est assez soluble dans l'eau, 150gr par litre vers 14°. Je l'ai analysé en y dosant le fer; le cyanogène a été calculé d'après la quantité d'oxygène que cet acide neutralisé exige pour se transformer en ferricyanure; on a ainsi trouvé :

	Trouvé.	Calculé.
Fe	25,65	25,92
Cy	72,22	72,22
H	2,13	1,86
	100,00	100,00

On y a en outre dosé l'azote en le transformant à l'état d'ammoniaque recueillie dans une solution titrée d'acide sulfurique.

	Trouvé.	Calculé.
Azote	37,81	38,14

Sa chaleur de dissolution est très faible; elle a été déterminée vers 10° dans $200 H^2O^2$; on a trouvé

$$+ 0^{Cal},201, \quad + 0^{Cal},212,$$

soit $+ 0^{Cal},2$, en moyenne.

On a alors cherché la chaleur dégagée dans l'action d'un équivalent de potasse sur un équivalent d'acide ferrocyanhydrique

$$H^2FeCy^3 + KO,HO + KHFeCy^3.$$

On a trouvé, vers 11°,5,

$$+13^{Cal},59, \quad +13^{Cal},54$$

ou, en moyenne, $13^{Cal},56$.

Pour la réaction de deux équivalents de potasse

$$H^2FeCy^3 + 2KO,HO = K^2FeCy^3 + 2HO,$$

on a trouvé, vers 11°,5,

$$+27^{Cal},72, \quad +27^{Cal},78,$$

ou, en moyenne, $+27^{Cal},75$, soit $+2\times 13^{Cal},88$. C'est un peu plus du double de la quantité précédente. L'acide ferrocyanhydrique agissant sur du ferrocyanure de potassium absorbe donc de la chaleur; je l'ai d'ailleurs constaté directement. J'ai essayé inutilement d'isoler le ferrocyanure acide de potassium. Ces déterminations montrent que les deux équivalents de base jouent sensiblement le même rôle dans la saturation et que l'acide ferrocyanhydrique est analogue à l'acide sulfurique; on a

$$S^2O^6H^2O^2 \text{diss.} + KO \text{diss.} = S^2O^6KHO^2 \text{diss.} \quad +14^{Cal},6$$
$$S^2O^6H^2O^2 \text{diss.} H + 2KO \text{diss.} = S^2O^6K^2O^2 \text{diss.} \quad +2\times 15^{Cal},7$$

Avec ces données et connaissant la chaleur de formation du ferrocyanure de potassium depuis les éléments ($+182^{Cal},6$ à l'état solide), on peut en déduire la chaleur de formation de l'acide ferrocyanhydrique solide, depuis les éléments, au moyen des deux cycles suivants :

État initial....................	Fe, H^2, Cy^3 gaz, K^2, O^2
État final................	K^2FeCy^3 dissous, H^2O^2

Premier cycle.

	Cal
$Fe + H^2 + 3Cy = H^2FeCy^3$ solide............	x
H^2FeCy^3 solide $= H^2FeCy^3$ dissous............	+ 0,2
$2K + 2O = 2KO$ dissous....................	+ 164,6
H^2FeCy^3 diss. $+ 2KO$ diss. $= K^2FeCy^3$ diss. $+ 2HO$	+ 27,7
	$x + 192,5$

Deuxième cycle.

	Cal
$K^2 + Fe + Cy^3 = K^2 Fe Cy^3$ dissous	+ 176,6
$2H + 2O = 2HO$........................	+ 69,0
	245,6

d'où

$$x = 53^{Cal},1.$$

On a donc pour la chaleur de formation de l'acide ferrocyanhydrique solide $+ 53^{Cal},1$ et pour l'acide dissous $+ 53^{Cal},3$. Par les méthodes indiquées plus haut, M. Berthelot avait trouvé pour ce dernier nombre $+ 53^{Cal},6$. C'est le même nombre dans les limites d'erreur des expériences.

II. — Ferrocyanures.

J'ai déterminé la chaleur de formation des ferrocyanures d'ammonium, de baryum, de calcium, de zinc.

1. *Ferrocyanure d'ammonium.* — Ce sel cristallise avec trois équivalents d'eau; on l'a obtenu par l'action d'une solution d'ammoniaque sur le bleu de Prusse. La chaleur de dissolution déterminée vers 14° a été trouvée égale à $- 3^{Cal},4$. La chaleur de formation a été déterminée par l'action de l'ammoniaque sur l'acide ferrocyanhydrique. On a trouvé, vers 11°,

$H^2 Fe Cy^3$ diss. + $Az H^3$ diss. = $Az H^4 H Fe Cy^3$ diss.	$+ 12^{Cal},7$
$H^2 Fe Cy^3$ diss. + $2 Az H^3$ diss. = $(Az H^4)^2 Fe Cy^3$ diss.	$+ 2 \times 12^{Cal},2$

Les deux équivalents d'ammoniaque jouent encore un rôle analogue dans la saturation. Calculons la chaleur de formation du ferrocyanure d'ammonium depuis l'acide solide, la base gazeuse et l'eau solide :

État initial....	$2 Az H^3$ gaz, $H^2 Fe Cy^3$ solide, $3 HO$ solide
État final.....	$(Az H^4)^2 Fe Cy^3$, $3 HO$ dissous

Premier cycle.

	Cal
H^2FeCy^3 solide $=$ H^2FeCy^3 dissous.......... ..	$+$ 0,2
$2AzH^3$ gaz $=$ $2AzH^3$ dissous..................	$+$ 17,6
H^2FeCy^3 dissous $+$ $2AzH^3$ dissous $=(AzH^4)^2FeCy^3, 3HO$ dissous	$+$ 24,4
$3HO$ solide $=$ $3HO$ liquide....................	$-$ 2,2
	40,0

Deuxième cycle.

	Cal
$2AzH^3$ gaz $+$ H^2FeCy^3 solide $+$ $3HO$ solide $=(AzH^4)^2FeCy^3, 3HO$ solide................	x
$(AzH^4)^2FeCy^3, 3HO$ sol. $=(AzH^4)^2FeCy^3, 3HO$ diss.	$-$ 3,4
	$x -$ 3,4

d'où

$$x = +43^{Cal},4.$$

On a donc

$$2AzH^3 \text{ gaz} + H^2FeCy^3 \text{ solide} + 3HO \text{ solide} = (AzH^4)^2FeCy^3 3HO \text{ solide, dégage} \ldots\ldots +43^{Cal},4$$

2. *Ferrocyanure de baryum.* — Ce sel contient six équivalents d'eau ; il est très peu soluble dans l'eau, environ 2^{gr} par litre. On l'a préparé par l'action de la baryte sur le bleu de Prusse. Sa chaleur de dissolution a été trouvée de $-5^{Cal},7$, vers $13^{\circ},5$.

Deux équivalents de baryte ajoutés successivement à un équivalent d'acide ferrocyanhydrique ont dégagé les quantités de chaleur suivantes, vers 12°,

H^2FeCy^3 diss. $+$ BaO diss. $=$ $BaHFeCy^3$ diss.	$+14^{Cal},58$
H^2FeCy^3 diss. $+$ $2BaO$ diss $=$ Ba^2FeCy^3 diss.	$+2 \times 13^{Cal},93$

On peut, avec ces données, calculer la chaleur de formation du ferrocyanure de baryum solide depuis la baryte anhydre, l'acide anhydre et l'eau solide :

État initial..........	Ba^2H^4Fe, Cy^3 gaz, O^2
État final	$Ba^2, FeCy^3, 6HO$ diss.

Premier cycle.

	Cal
H^2FeCy^3 solide = H^2FeCy^3 dissous............	+ 0,2
$2BaO$ anhydre = $2BaO$ dissous...............	+ 28,0
H^2FeCy^3 diss. + $2BaO$ diss. = $Ba^2FeCy^3, 6HO$ diss.	+ 2 × 13,9
$6HO$ solide = $6HO$ liquide...................	− 4,3
	+ 51,7

Deuxième cycle.

	Cal
$2BaO$ anhydre + H^2FeCy^3 solide + $6HO$ solide = $Ba^2FeCy^3, 6HO$ solide + H^2O^2..........	x
$Ba^2FeCy^3, 6HO$ solide = $Ba^2FeCy^3, 6HO$ diss..	− 5,7
	x − 5,7

d'où

$$x = +57^{Cal},4$$

Ferrocyanure de calcium. — Ce sel contient douze équivalents d'eau; il est très soluble, on l'a préparé par l'action de la chaux et du bleu de Prusse en proportions équivalentes.

La chaleur de dissolution a été trouvée de $-2^{Cal},3$, vers 10°.

On a mesuré comme précédemment la chaleur de neutralisation de l'acide ferrocyanhydrique par l'eau de chaux, vers 12°,5. On a trouvé

H^2FeCy^3 diss. + CaO diss. = $HCaFeCy^3$ diss..	$+14^{Cal},2$
H^2FeCy^3 diss. + $2CaO$ diss. = Ca^2FeCy^3 diss.	$+2 \times 14^{Cal},1$

Calculons la chaleur de formation du ferrocyanure de calcium solide depuis la chaux vive, l'acide ferrocyanhydrique solide et l'eau solide.

État initial.......	$2CaO$, H^2FeCy^3, $12HO$ solide.
État final........	Ca^2FeCy^3, $12HO$ dissous, H^2O^2.

Premier cycle.

	Cal
$2CaO$ + H^2FeCy^3 solide + $12HO$ solide = Ca^2FeCy^3 $12HO$ solide + H^2O^2.............	x
Ca^2FeCy^2, $12HO$ solide = Ca^2FeCy^3 $12HO$ dissous.	− 2,3
	x − 2,3

Deuxième cycle.

	Cal
H^2FeCy^3 solide $= H^2FeCy^3$ dissous.............	$+\ 0,2$
$2CaO$ anhydre $= 2CaO$ dissous................	$+\ 18,0$
H^2FeCy^3 diss. $+ 2CaO$ diss. $= Ca^2FeCy^3, 12HO$ diss.	$+\ 28,2$
$12HO$ solide $= 12HO$ liquide..................	$-\ 8,6$
	$+\ 37,8$

d'où

$$x = 40^{Cal},1.$$

Depuis les éléments Ca, Fe, Cy gaz, HO solide,

$Ca^2 + Fe + Cy^3 + 12HO$ solide
$= Ca^2FeCy^3, 12HO$ solide dégage....... $+ 156^{Cal},2$

3. *Ferrocyanure de zinc.* — C'est un précipité blanc obtenu lorsqu'on précipite du sulfate de zinc par du ferrocyanure de potassium. C'est cette réaction que l'on a utilisée pour déterminer la chaleur de formation de ce corps.

$$K^2FeCy^3 + 2ZnO,SO^3 = Zn^2FeCy^3 + 2KO,SO^3$$

dégage, vers $12^o,5$,

$$+3^{Cal},24, \quad +3^{Cal},48, \quad +3^{Cal},20,$$

ou, en moyenne, $+3^{Cal},3$.

État initial.... $K^2, Fe, Cy^3, Zn^2, O^2, 2SO^3$ étendu.
État final..... Zn^2FeCy^3 précipité, $2KO,SO^3$ dissous.

Premier cycle.

	Cal
$2K + 2O = 2KO$ dissous..................	$+\ 164,6$
$2KO$ dissous $+ 2SO^3$ dissous $= 2KO,SO^3$ dissous.	$+\ 31,4$
$Zn^2 + Fe + Cy^3 = Zn^2FeCy^3$ précipité.........	x
	$x + 196,0$

Deuxième cycle.

	Cal
$2Zn + 2O = 2ZnO$........................	$+\ 83,6$
$2ZnO + 2SO^3$ dissous $= 2ZnO,SO^3$ dissous.....	$+\ 23,4$
$K^2 + Fe + Cy^3 = K^2FeCy^3$ dissous............	$+\ 176,6$
K^2FeCy^3 dissous $+ 2ZnO,SO^3$ dissous $= Zn^2FeCy^3 + 2KOSO^3$ dissous............	$+\ 3,3$
	$286,9$

d'où

$$x = 90^{Cal},9$$

CHAPITRE V.

FERRICYANURE DE POTASSIUM ET ACIDE FERRICYANHYDRIQUE.

I. — Ferricyanure de potassium.

1. J'ai employé, pour déterminer la chaleur de formation de ce corps, quatre procédés distincts, afin de vérifier l'exactitude de ces méthodes, les unes par les autres, par la concordance des résultats fournis.

Les deux premières méthodes employées ont consisté dans l'action du chlore et dans celle du brome sur le ferrocyanure de potassium dissous, soit en proportion théorique, soit avec un excès de ce dernier corps. Les résultats trouvés n'ont pas été concordants; c'est ce qui m'a fait chercher d'autres méthodes. J'ai alors utilisé la réaction du brome sur l'acide ferrocyanhydrique; mais cette méthode est peu précise, à cause de la facile altérabilité de la dissolution d'acide ferrocyanhydrique. La quatrième méthode procède dans un ordre inverse; on passe d'un ferricyanure au ferrocyanure correspondant. C'est l'action de l'acide iodhydrique sur le ferricyanure de zinc qui a été utilisée.

En outre, pour avoir la chaleur de formation du cyanure rouge solide, j'ai déterminé sa chaleur de dissolution. J'ai trouvé qu'un équivalent de cyanure rouge $K^3Fe^2Cy^6 = 329^{gr}$ en se dissolvant dans $400\ H^2O^2$ absorbe, vers $12^o,5$,

$$-14^{Cal},39, \quad -14^{Cal},45,$$

soit, en moyenne, $-14^{Cal},42$

2. *Première méthode.* — Action du brome sur le ferrocyanure de potassium. Le brome a été employé à l'état de dissolution titrée en proportion équivalente à celle de la dissolution de cyanure jaune. On a toujours trouvé que le ferrocyanure de potassium était complètement transformé en ferricyanure; une goutte de permanganate de potasse colorait la liqueur immédiatement, ce qui indiquait l'absence

de ferrocyanure. Trois expériences ont conduit aux nombres suivants :

$$+2^{Cal},135, \quad +1^{Cal},969, \quad +1^{Cal},902,$$

ou, en moyenne, $+2^{Cal},0$, vers 12°, pour la réaction

$$2K^2FeCy^3 \text{ diss.} + Br \text{ diss.} = KBr \text{ diss.} + K^3Fe^2Cy^6 \text{ diss.}$$

On peut déduire de ces nombres la chaleur de formation depuis les éléments du ferricyanure de potassium solide.

État initial........	K^4, Fe^2, Cy^6 gaz, Br liquide
État final.........	$K^3Fe^2Cy^6$ dissous, KBr dissous

Premier cycle.

	Cal
$K^3 + Fe^2 + Cy^6 = K^3Fe^2Cy^6$ solide....	x
$K^3Fe^2Cy^6$ solide $= K^3Fe^2Cy^6$ dissous...	$-14,4$
K + Br liquide = KBr dissous.......	$+91,0$
$K^3Fe^2Cy^6$ dissous + KBr dissous......	$0,0$
	$x + 76,6$

Deuxième cycle.

	Cal
$K^4 + Fe^2 + Cy^6 = 2(K^2FeCy^3)$ dissous.	$+353,2$
Br liquide = Br dissous..............	$+0,5$
$2K^2FeCy^3 + Br = KBr + K^3Fe^2Cy^6$...	$+2,0$
	$+355,7$

d'où

$$x = +279^{Cal},1.$$

3. *Deuxième méthode*. — Dans la deuxième série d'expériences on a employé un courant de chlore sec provenant d'un réservoir à acide sulfurique. On le faisait arriver dans un ballon dont le bouchon présentait trois ouvertures destinées à recevoir le tube amenant le chlore, une autre un tube large descendant comme le premier dans la dissolution de cyanure jaune et où l'on introduisait le thermomètre, la troisième recevait un tube que l'on ouvrait au début pour laisser échapper quelques bulles d'air jusqu'à ce que le chlore fût au con-

tact avec la dissolution de cyanure jaune. On le fermait alors et, en agitant le ballon, le chlore était absorbé. En opérant ainsi sans courant de gaz, le ballon ne perdait pas de poids par suite de la vapeur d'eau entraînée. Le ballon contenant la dissolution et le thermomètre étaient pesés avant et après l'expérience; on dosait en outre le ferrocyanure de potassium non transformé par une solution titrée de permanganate de potasse. Dans ces expériences on a toujours employé le chlore en quantité insuffisante, pour prévenir autant que possible l'action de ce gaz sur le ferricyanure de potassium formé et sur l'eau. Il y avait dans le ballon, à la fin de l'expérience, du chlorure, du ferrocyanure et du ferricyanure de potassium; on s'est assuré que le mélange des solutions de ces corps ne donnait lieu à aucun phénomène thermique. La quantité de ferrocyanure transformé n'a pas concordé avec le poids du chlore employé; voici les résultats de trois expériences :

	I.	II.	III.
Chlore employé d'après la pesée du ballon....	2,357	1,808	1,463
Chlore utilisé dans la transf. du cyan. jaune...	2,122	1,638	1,320

C'est toujours très sensiblement la même quantité relative de chlore, un dixième, qui a produit une réaction différente. Cette réaction différente doit consister principalement dans l'action du chlore sur l'eau. Il y a aussi un composé vert qui se forme par l'action du chlore sur le ferricyanure produit; il se dépose à la longue; il était en très petite quantité.

Pour faire le calcul, on a rapporté la chaleur dégagée non pas au chlore employé, mais au chlore utilisé dans la transformation du cyanure jaune en cyanure rouge. Ce mode de calcul doit conduire à un résultat trop fort, puisque, dans le nombre ainsi calculé, se trouve la véritable chaleur de transformation, plus la chaleur dégagée dans les actions secondaires.

La réaction

$$2K^2FeCy^3 + Cl = KCl + K^3Fe^2Cy^6$$

a dégagé

$$+15^{Cal},0, \quad +14^{Cal},5, \quad +14^{Cal},2,$$

ou, en moyenne, $+14^{Cal},5$, vers 13°.

De là on conclut, comme précédemment, la chaleur de formation du ferricyanure de potassium.

État final	K^4, Fe^2, Cy^6 gaz, Cl gaz
État initial	KCl dissous $K^3Fe^2Cy^6$ dissous

Premier cycle.

	Cal
$K^3 + Fe^2 + Cy^6 = K^3Fe^2Cy^6$ solide.......	x
$K^3Fe^3Cy^6$ solide $= K^3Fe^2Cy^6$ dissous	$-$ 14,4
$K + Cl = KCl$ dissous..................	$+$ 100,8
$K^3Fe^2Cy^5 + KCl$ dissous...............	0,0
	$x +$ 86,4

Deuxième cycle.

	Cal
$K^4 + Fe^2 + Cy^6 = 2(K^2FeCy^3)$ dissous...	$+$ 353,2
$2K^2FeCy^3 + Cl = KCl + K^3Fe^2Cy^6$......	$+$ 14,5
	367,7

d'où

$$x = +281^{Cal},3.$$

Le manque de concordance des résultats trouvés, qui s'explique d'ailleurs par les actions secondaires du chlore sur l'eau et sur le ferricyanure de potassium, m'a fait chercher d'autres méthodes.

4. *Troisième méthode.* — On transforme l'acide ferrocyanhydrique en acide ferricyanhydrique au moyen du brome dissous; ce procédé exige que l'on connaisse les chaleurs de neutralisation de l'acide ferrocyanhydrique et de l'acide ferricyanhydrique, la chaleur de formation de l'acide ferrocyanhydrique; ce sont trois données de plus

que l'on introduit dans le calcul : aussi cette méthode est-elle moins directe, et par suite moins précise; d'ailleurs, les acides ferrocyanhydrique et ferricyanhydrique sont plus altérables que leurs sels, ce qui peut entraîner une nouvelle cause d'erreur. Quoi qu'il en soit, on a trouvé que la réaction

$$2H^2FeCy^3 \text{ dissous} + Br \text{ dissous} = HBr + H^3Fe^2Cy^6$$

dégage $+2^{Cal},2$, vers 9°.

Ce nombre conduit au résultat suivant :

État initial.....	H^4, Fe^2, Cy^6, O^4, K^4, Br. diss.
État final.......	KBr, $K^3Fe^2Cy^6$, $4HO$

Premier cycle.

	Cal
$K^3 + Fe^2 + Cy^6 = K^3Fe^2Cy^6$ solide	x
$K^3Fe^2Cy^6$ solide $= K^3Fe^2Cy^6$ dissous............	$-$ 14,4
$K + Br$ dissous $= KBr$ dissous	$+$ 90,5
$4H + 4O = 4HO$	$+$ 138,0
	$x + 214,1$

Deuxième cycle.

	Cal
$H^4 + Fe^2 + Cy^6 = 2H^2FeCy^3$ dissous	$+$ 106,6
$2H^2FeCy^3$ dissous $+ Br = HBr + H^3Fe^2Cy^6$.....	$+$ 2,2
$4K + 4O = 4HO$ dissous	$+$ 329,2
$HBr + KO$ dissous $= KBr$ dissous $+ KO$........	$+$ 13,7
$H^4Fe^2Cy^6 + 3KO$ dis. $= K^3Fe^2Cy^6$ dis. $+ 3HO$..	43,5
	495,2

$$x = 281,1.$$

5. *Quatrième méthode.* — Nous avons employé déjà l'action du chlore et du brome sur le ferrocyanure de potassium. Calculons, avec le nombre donné par le brome, quelle serait la chaleur dégagée dans la réaction

$$2K^2FeCy^3 \text{ diss.} + I \text{ solide} = K^3Fe^2Cy^6 \text{ diss.} + KI \text{ diss.}$$

si elle s'effectuait; on trouve qu'elle répond à une absorption de $-14^{Cal},2$; si on essaye de la réaliser, on trouve qu'elle est limitée par la réaction inverse; avec les sels de zinc la réaction inverse est au contraire complète. Lorsque l'on fait agir de l'acide iodhydrique sur du ferricyanure de zinc, il se forme du ferrocyanure de zinc et de l'iode est mis en liberté.

Voici comment l'on a opéré : au lieu d'acide iodhydrique on a pris un mélange à équivalents égaux d'acide chlorhydrique et d'iodure de potassium. On a formé en outre le ferricyanure de zinc dans la liqueur même au moyen de solutions équivalentes de sulfate de zinc et de ferricyanure de potassium. Il y avait donc quatre liqueurs à faire réagir. 1° On a vérifié que le sulfate de zinc et l'iodure de potassium mélangés ne donnaient lieu à aucun phénomène thermique. 2° On a mesuré la chaleur dégagée par un équivalent d'acide chlorhydrique sur le mélange précédent. 3° On a mesuré la chaleur dégagée par le ferricyanure de potassium sur le mélange des trois liqueurs. Enfin il était nécessaire pour le calcul de connaître la chaleur dégagée par la formation du ferrocyanure de zinc au moyen du ferrocyanure de potassium et du sulfate de zinc.

Voici le calcul :

État initial..... K^4, Fe^2, Cy^6, I, $4\,ZnOSO^3$ diss., HCl diss.
État final...... $2\,Zn^2FeCy^3$ précipité, $4\,KOSO^3$ diss., I solide.

Premier cycle.

	Cal
$2(K^2 + Fe + Cy^3) = 2\,K^2FeCy^3$ solide........	365,2
$2\,K^2FeCy^3$ solide $= 2\,K^2FeCy^3$ dissous	$-$ 12,0
$2\,K^2FeCy^3$ diss. $+ 4\,ZnO, SO^3$ diss. $= 2\,Zn^2FeCy^3 + 4\,KOSO^3$...............	$+$ 6,6
$2\,Zn^2FeCy^3 + 4\,KO, SO^3 + I + HCl$......	0,0
	359,8

Deuxième cycle.

	Cal
$K^3 + Fe^2 + Cy^6 = K^3Fe^2Cy^6$ solide	x
$K^3Fe^2Cy^6$ solide $= K^3Fe^2Cy^6$ dissous	$-14,4$
$K + I$ solide $= KI$ dissous	$+74,7$
KI dissous $+ 4ZnO, SO^3$	$0,0$
(KI dis. $+ 4ZnO, SO^3$) $+ HCl$	$-2,2$
(KI dis. $+ 4ZnO, SO^3 + HCl$) $+ K^3Fe^2Cy^6$ diss. ..	$+23,5$
	$x + 81,6$

De là on tire

$$x = 278^{Cal},2.$$

6. Voici, en résumé, les nombres donnés par ces méthodes :

		Cal
I.	K^2FeCy^3 et Br	$+279,1$
II.	K^2FeCy^3 et Cl	$+281,3$
III.	H^2FeCy^3 et Br	$+281,1$
IY.	$Zn^3Fe^2Cy^6$ et HI	$+278,2$

La moyenne générale est $+ 279^{Cal},9$.

Nous adopterons la moyenne, $+ 278^{Cal},7$, des nombres donnés par les méthodes I et IV, qui sont les plus précises.

On peut calculer avec ce nombre la chaleur dégagée lorsque $1^{éq}$ de potassium s'unit au ferricyanure solide pour former $2^{éq}$ de ferrocyanure solide. On a :

État initial.....	K^4, Fe^2, Cy^6 gaz
État final......	$2K^2FeCy^3$ solide

Premier cycle.

	Cal
$K^3 + Fe^2 + Cy^6 = K^3Fe^2Cy^6$ solide........	$+278,7$
$K + K^3FeCy^6$ solide $= 2K^2FeCy^3$ solide...	x
	$x + 278,7$

Deuxième cycle.

$K^4 + Fe^2 + Cy^6 = 2K^2FeCy^3$, solide .... $+ 365^{Cal},2$

d'où

$$x = 86^{Cal},5.$$

On a donc

$$K + K^3Fe^2Cy^6 = 2K^2FeCy^3, \text{ solide} \ldots\ldots \quad +86^{Cal},5$$

C'est une quantité du même ordre de grandeur que la chaleur de formation du bromure ou de l'iodure de potassium :

$$K + Br \text{ liquide} = KBr \text{ solide} \ldots\ldots \quad +96^{Cal},4$$
$$K + I \text{ solide} = KI \text{ solide} \ldots\ldots \quad +80^{Cal},0$$

II. — Acide ferricyanhydrique.

1. Je n'ai pu obtenir cet acide à l'état cristallisé et pur par les méthodes indiquées dans les livres. Du reste, ce corps ne paraît pas avoir été obtenu pur : les produits fournis par les diverses méthodes proposées n'ont pu être analysés.

Gmelin a obtenu, en évaporant une solution de cet acide, des cristaux en aiguilles, mais en trop petite quantité pour pouvoir être analysés; j'ai repris l'étude de la préparation qu'il indique : action de l'acide sulfurique en proportion équivalente sur le ferricyanure de plomb. Il prépare le ferricyanure de plomb dont il se sert et qu'il n'a pas analysé par l'action de l'azotate de plomb sur le ferricyanure de potassium. En essayant ce procédé avec différentes proportions des deux sels, j'ai obtenu, soit un ferricyanure double de plomb et de potassium $Pb^2KFe^2Cy^6, 11HO$, composé connu qui se forme lorsqu'on emploie les deux sels à équivalents égaux, soit une combinaison bien cristallisée de ferricyanure de plomb et d'azotate de plomb lorsqu'on emploie $3^{éq}$ ou davantage d'azotate de plomb pour $1^{éq}$ de ferricyanure de potassium. Entre ces deux limites, j'ai essayé d'autres proportions qui m'ont donné un mélange des deux cristaux. Cette combinaison d'azotate de plomb et de ferricyanure de plomb peut être confondue avec le ferricyanure de plomb si l'on se borne seulement

au dosage du plomb. Les deux corps étant supposés anhydres, on trouve pour le ferricyanure de plomb 59,4 pour 100 de plomb et pour la combinaison 60,1 pour 100.

Si l'on traite ces cristaux par du cuivre et de l'acide sulfurique, il se dégage des vapeurs rutilantes. Chauffé dans le vide, ce corps détone en donnant du cyanogène, de l'acide carbonique et de l'azote.

J'ai dosé dans ce corps le carbone, le plomb, le fer et l'eau.

	Trouvé.	Calculé d'après la formule $Pb^3Fe^2Cy^6 + PbO$, $AzO^5 + 11HO$.
6Cy	20,52	19,83
4Pb	51,73	52,60
11HO	12,61	12,58
$AzO^5 + O$	8,28	7,88
Fe	6,86	7,11
	100,00	100,00

En outre, en traitant un certain poids de ce corps dissous dans l'eau par du sulfate de potasse et dosant le ferricyanure de potassium formé par le procédé volumétrique de C. Mohr, au moyen d'une solution titrée d'hyposulfite de soude, on a trouvé 52,3 pour 100 de ferricyanure de plomb, la quantité théorique calculée d'après la formule $Pb^3Fe^2Cy^6 + PbO$, $AzO^5 + 11HO$ étant 53,6 pour 100.

Lorsqu'on traite par l'acide sulfurique la dissolution de ce dernier composé, on obtient un mélange d'acide azotique et d'acide ferricyanhydrique, qui donne par évaporation des aiguilles brunes, mais c'est un produit altéré; il donne avec les sulfures alcalins la réaction des nitroprussiates.

2. J'ai essayé aussi l'action de l'acide chlorhydrique sur le ferricyanure de potassium, en traitant ensuite la li-

queur par l'éther ou par des mélanges d'alcool et d'éther, mais je n'ai obtenu ainsi que du ferricyanure de potassium.

Ce procédé, qui réussissait pour l'acide ferrocyanhydrique, est mauvais pour l'acide ferricyanhydrique. Les données thermiques relatives à ces deux acides nous permettront d'expliquer ce fait.

3. J'ai essayé aussi l'action de l'acide chlorhydrique sur le ferricyanure d'argent.

Ce corps a été préparé par l'action du ferricyanure de potassium sur un excès d'azotate d'argent. On y a dosé l'argent et le fer.

	Trouvé.	Calculé $Ag^3Fe^2Cy^6$.
Ag	59,60	60,44
Fe..............	10,50	10,44

Mais ce corps, traité par l'acide chlorhydrique, donne des matières bleuâtres et dégage de l'acide cyanhydrique; on n'a pas pu obtenir ainsi l'acide ferricyanhydrique.

4. *Étude thermique de l'acide ferricyanhydrique.* — J'ai suivi dans cette étude trois méthodes distinctes :

1° Action de l'acide sulfurique étendu sur le ferricyanure de potassium. Voici les nombres que j'ai obtenus en employant des quantités croissantes d'acide sulfurique; ces expériences ont été faites vers 12°.

			Cal
$K^3Fe^2Cy^6$	+ SO^3, HO,	dégage.......	+ 0,668
»	+ 2 »	»	+ 0,918
»	+ 3 »	»	+ 0,978
»	+ 6 »	»	+ 0,994
»	+ 12 »	»	+ 1,063
»	+ 15 »	»	+ 1,370

Ces nombres montrent qu'il se forme un équilibre complexe entre le bisulfate de potasse, l'acide sulfurique, le ferricyanure de potassium et l'acide ferricyanhydrique.

En prenant comme moyenne $+ 1^{Cal},0$ et en admettant que pour un excès d'acide on a la réaction

$$K^3Fe^2Cy^6 + 6HO,SO^3 = H^3Fe^2Cy^6 + 3KHS^2O^8,$$

on peut calculer la chaleur de neutralisation de l'acide ferricyanhydrique.

On a en effet :

État initial..	$3KO$ diss., $H^3Fe^2Cy^6$ diss., $6SO^3$, HO diss.
État final...	$H^3Fe^2Cy^6$ diss., $3KHS^2O^8$ diss., $3HO$

Premier cycle.

$3KO$ diss. $+ H^3Fe^2Cy^6$ diss. $= K^3Fe^2Cy^6$ diss. $+ 3HO$.	x
$K^3Fe^2Cy^6 + 6SO^3,HO$ diss. $+ 3HO$ $= H^3Fe^2Cy^6 + 3KHS^2O^8$...................	$+ 1^{Cal},0$
	$x + 1^{Cal},0$

Deuxième cycle.

$3KO$ diss. $+ 6SO^3,HO$ diss. $= 3KHS^2O^8$ diss...	$+ 43^{Cal},8$

d'où

$$x = 42^{Cal},8 = 3 \times 14^{Cal},3.$$

2° Action de l'acide tartrique. J'ai dû d'abord déterminer la chaleur de formation du tartrate neutre et du tartrate acide de potasse, ainsi que la chaleur de dissolution du tartrate acide de potasse. J'ai trouvé pour ces quantités vers 12°

	Cal
$C^8H^6O^{12} + 2KO,HO = C^8H^4K^2O^{12}$ diss. $+ 4HO$....	$+ 26,6$
$C^8H^6O^{12} + KO,HO = C^8H^5KO^{12}$ précip. $+ 2HO$..	$+ 23,6$
$C^8H^5KO^{12}$ dissous dans $3000\ H^2O^2$...............	$- 11,6$

On a alors mélangé dans le calorimètre $3^{éq}$ d'acide tartrique et $1^{éq}$ de ferricyanure de potassium, de façon à précipiter toute la potasse à l'état de crème de tartre. La réaction dure quelque temps; lorsque la réaction a été terminée on a cessé d'observer le thermomètre, on a filtré

immédiatement la liqueur pour recueillir la crème de tartre précipitée. On en a trouvé $8^{gr},08$ au lieu de $26^{gr},62$, quantité théorique si tout le potassium avait été précipité (en tenant compte de la solubilité du tartrate acide de potasse). Si l'on admet que les $3^{éq}$ de base jouent le même rôle dans la saturation, ce que j'ai vérifié directement par la troisième méthode décrite plus loin, on peut calculer la chaleur de neutralisation de l'acide ferricyanhydrique. On a trouvé vers 12° pour la réaction :

$$K^3Fe^2Cy^6 + 3C^8H^6O^{12} = 3C^8H^3KO^{12} + H^3Fe^2Cy^6. \quad + 9^{Cal},519$$

mais cette réaction n'a pas été effectuée complètement. On a recueilli $8^{gr},03$ de crème de tartre; il y en avait en outre $2^{gr},58$ dissous dans les 600^{cc} de la dissolution (calculé d'après la solubilité de la crème de tartre dans l'eau à 12°). Donc, en tout, $10^{gr},61$ de tartre formé; la quantité théorique est $29^{gr},2$: donc il faut multiplier $9^{Cal},519$ par $\frac{29,20}{10,61}$; cela donne $26^{Cal},2$.

Il faut tenir compte, en outre, de ce qu'une portion de la crème de tartre est restée en dissolution; il y en avait $2^{gr},58$ dans notre expérience, ce qui correspond à une absorption de chaleur de $0^{Cal},159$ pour la réaction effectuée et à $0^{Cal},159 \times \frac{20}{3} = 1,06$ pour la réaction rapportée à un équivalent de ferricyanure de potassium. Par conséquent,

$$K^3Fe^2Cy^6 \text{ diss.} + 3C^8H^6O^{12} = 3C^8H^5KO^{12} \text{ précip.} + H^3Fe^2Cy^6$$

dégage

$$26^{Cal},2 + 1^{Cal},06 = 27^{Cal},26.$$

Ceci permet de calculer la chaleur dégagée dans la neutralisation de l'acide ferricyanhydrique.

État initial.... $H^3Fe^2Cy^6$ dissous, $3KO$ dissous, $3C^8H^6O^{12}$ diss.
État final..... $H^3Fe^2Cy^6$ dissous, $3C^8H^5KO^{12}$ précip. $3HO$.

Premier cycle.

$3KO$diss. + $H^3Fe^2Cy^6$diss. = $K^3Fe^2Cy^6$diss. + $3HO$ x

$K^3Fe^2Cy^6$ diss. + $3C^8H^6O^{12}$

= $3C^8H^5KO^{12}$ précip. + $H^3Fe^2Cy^6$.......... $+27^{Cal},3$

$x + 27^{Cal},3$

Deuxième cycle.

$3KO$ diss. + $3C^8H^6O^{12}$

= $3C^8H^5KO^{12}$ précip. + $3HO$ .... $+70^{Cal},8$

d'où

$$x = 43^{Cal},5 = 3 \times 14^{Cal},5.$$

3° J'ai préparé de l'acide ferricyanhydrique en dissolution mélangée avec de l'acide bromhydrique, en traitant par le brome une dissolution d'acide ferrocyanhydrique. J'ai opéré avec des proportions croissantes de potasse et j'ai trouvé les nombres suivants :

	Cal
$H^3Fe^2Cy^6$ + HBr + KO, HO dégage.	$+14,62$
$H^3Fe^2Cy^6$ + HBr + 2KO, HO » .	$+28,98$ ou $+2 \times 14,49$
$H^3Fe^2Cy^6$ + HBr + 3KO, HO » .	$+42,32$ ou $+3 \times 14,44$
$H^3Fe^2Cy^6$ + HBr + KO, HO » .	$+57,16$ ou $+3 \times 14,44 + 13,84$

La différence entre les deux derniers nombres est dans les limites d'erreur, la chaleur de neutralisation de l'acide bromhydrique étant $13^{Cal},8$ au lieu de $13^{Cal},7$. Du reste, une expérience de contrôle faite avec l'acide chlorhydrique, dont la chaleur de neutralisation est la même que celle de l'acide bromhydrique, a montré qu'en mélangeant une dissolution de ferricyanure de potassium et de l'acide chlorhydrique il ne se produisait aucun phénomène thermique.

Ceci montre que les trois premiers équivalents de potasse neutralisent d'abord l'acide ferricyanhydrique, qu'il n'y a pas équilibre, en un mot, entre l'acide bromhydrique et

l'acide ferricyanhydrique. On a donc

			Cal
$H^3Fe^2Cy^6$	$+ KO, HO$	$= H^2KFe^2Cy^6$ diss...	$+ 14,6$
$H^2KFe^2Cy^6$	$+ KO, HO$	$= HK^2Fe^2Cy^6$ diss...	$+ 14,5$
$HK^2Fe^2Cy^6$	$+ KO, HO$	$= HK^2Fe^2Cy^6$ diss...	$+ 14,4$
et $H^3Fe^2Cy^6$	$+ 3KO, HO$	$= K^3Fe^2Cy^6$ dissous..	$+ 3 \times 14^{Cal},5$

L'acide ferricyanhydrique est bien un véritable acide tribasique, les trois équivalents de base jouant le même rôle dans la saturation.

Les nombres trouvés expliquent aussi pourquoi le procédé de préparation utilisé pour l'acide ferrocyanhydrique ne réussit plus ici. Chaque équivalent de potasse dégageant $+ 14^{Cal},5$ avec l'acide ferricyanhydrique ne peut être enlevé par l'acide chlorhydrique qui en dégage seulement $+ 13^{Cal},7$. Pour l'acide ferrocyanhydrique, la chaleur de neutralisation est très voisine, $+ 13^{Cal},8$, et l'on comprend que la présence de l'éther ou une question de concentration puisse renverser la réaction.

4. En résumé, voici les nombres obtenus :

	Cal
Avec l'acide sulfurique.......	$+ 3 \times 14,3$
Avec l'acide tartrique........	$+ 3 \times 14,5$
Avec l'acide ferricyanhydrique.	$+ 3 \times 14,5$

C'est ce dernier nombre, $+ 43^{Cal},5$, que nous adopterons On peut, avec cette donnée et la chaleur de formation du ferricyanure de potassium, calculer la chaleur de formation de l'acide ferricyanhydrique dissous à partir des éléments :

État initial.......	H^3, Fe^2, Cy^6 gaz, K^3, O^3,
État final........	$K^3Fe^2Cy^6$ dissous, $3HO$

Premier cycle.

	Cal
$H^3 + Fe^2 + Cy^6$ gaz $= H^3Fe^2Cy^6$ dissous	x
$3K + 3O = 3KO$ dissous....................	$246,9$
$H^3Fe^2Cy^6 + 3KO$ diss. $= K^3Fe^2Cy^6$ diss. $+ 3HO$.	$+ 43,5$
	$x + 290,4$

Deuxième cycle.

	Cal
$K^3 + Fe^2 + Cy^6$ gaz $= K^3Fe^2Cy^6$ dissous	264,3
$3H + 3O = 3HO$	103,5
	367,8

d'où

$$x = 77^{Cal},4.$$

CHAPITRE VI.

ACIDE SULFOCYANIQUE ET SULFOCYANATES.

I. — Sulfocyanate de potasse.

1. Pour former un sulfocyanate au moyen de composés dont on connaît la chaleur de formation, par une réaction susceptible d'être effectuée dans un calorimètre, j'ai employé l'action du trisulfure de potassium sur le cyanure de potassium ou de mercure.

La réaction est

$$KS^3 + KCy = KSCyS + KS.$$

2. Je l'ai vérifié de la façon suivante : si l'on opère en liqueur étendue, l'iode ne réagit pas, au moins pendant la durée de l'analyse, sur le sulfocyanate de potasse, mais il agit sur le monosulfure, le trisulfure et le cyanure de potassium. Supposons que l'on mélange un certain volume d'une solution de cyanure de potassium à un demi-équivalent par litre avec le même volume d'une solution de trisulfure de potassium à un demi-équivalent par litre. Si nous supposons qu'il n'y ait pas réaction, il faudra verser dans 10^{cc} par exemple du mélange 75^{cc} d'une solution d'iode à $\frac{1}{10}$ d'équivalent par litre avant que la teinte jaune de l'iode persiste (25^{cc} pour détruire le trisulfure et 50^{cc} pour le cyanure de potassium). Si au contraire nous supposons que la réaction a lieu, comme nous l'avons écrit, dans 10^{cc} de la liqueur, il faudra verser seulement 25^{cc}

d'iode correspondant au monosulfure formé. J'ai ainsi vérifié que la réaction n'était pas immédiate, mais qu'elle était complète après 30 ou 45 minutes. Cette méthode permet de doser la quantité de sulfocyanate de potasse formé à un moment quelconque. Prenons, en effet, 10^{cc} de la liqueur et supposons que la teinte jaune de l'iode reste permanente, lorsqu'on a ajouté $25 + n$ centimètres cubes de la dissolution d'iode; on en conclut que la fraction de la réaction non effectuée est représentée par $\frac{n}{50}$ et que la fraction de la réaction qui est effectuée est reorésentée par $\frac{50 - n}{50}$.

3. Cette réaction ne s'effectue pas instantanément au moins à la température ordinaire : elle dure un peu plus d'une demi-heure environ. Comme l'élévation de température est assez considérable, voisine de 4°, la correction acquiert une importance considérable; elle a varié entre le neuvième et le quarantième de la quantité mesurée. Comme mode de correction j'ai employé la méthode de Regnault et Pfaundler en calculant la perte ou le gain pendant chaque minute d'après la perte ou le gain observé avant et après l'expérience. Je me suis en outre assuré que la réaction était bien terminée, d'abord, comme je l'ai dit, au moyen d'une solution d'iode, et ensuite en remplaçant dans le calorimètre la liqueur par de l'eau distillée à la même température, pour voir si la loi du refroidissement était la même dans les deux cas, c'est-à-dire pour voir si la liqueur ne continuait plus à dégager de la chaleur. Craignant d'avoir, en employant ce procédé de correction, une correction systématiquement trop forte ou trop faible, je me suis arrangé de façon à avoir dans des expériences une correction positive et dans d'autres une correction négative, afin qu'en faisant la moyenne cette erreur systématique fût éliminée.

Voici le tableau des quatre expériences que j'ai faites avec cette réaction :

	Élévation de température observée.	Correction.	Élévation de température corrigée.	Calories.
	o		o	Cal
I......	3,437	+ 0,424	3,861	15,548
II......	3,471	+ 0,316	3,787	15,250
III.....	3,997	— 0,189	3,808	15,334
IV.....	3,959	— 0,089	3,870	15,584

ou en moyenne + 15^{Cal},43.

J'ai voulu aussi contrôler ce résultat au moyen de la même réaction, mais interrompue après dix minutes, par exemple, et calculée d'après la quantité de sulfocyanate réellement formée, cette quantité étant mesurée au moment même de l'arrêt de l'expérience au moyen de l'iode. Pour cela, à la dixième minute, on notait la température, on enlevait 10^{cc} avec une pipette et on les versait aussitôt dans un excès d'iode; la réaction était aussitôt arrêtée et on dosait l'excès d'iode au moyen d'une solution titrée d'hyposulfite de soude.

Voici les nombres d'une expérience :

Élévation de température après 10^{m}	3°,284
Correction......	+ 0,157
	+ 3,441

10^{cc} de la liqueur ont été versés dans 50^{cc} d'iode. Pour décolorer la liqueur il a fallu ajouter 21^{cc},5 d'une solution d'hyposulfite de soude équivalente à la liqueur d'iode, 28^{cc},5 d'iode ont donc été utilisés; par suite, d'après notre formule, $\frac{3,5}{50}$ de la réaction n'ont pas été effectués.

$$\frac{3,5}{50} = \frac{35}{500} = \frac{7}{100} \text{ réaction non effectuée.}$$

$$\frac{93}{100} \text{ réaction effectuée.}$$

Il faut donc multiplier l'élévation de température observée 3°,441 par $\frac{100}{93}$: cela conduit au nombre de calories suivant :

$$+ 14^{Cal},9.$$

C'est un nombre plus faible que celui que nous avions trouvé dans la première série d'expériences. Mais cette méthode de raisonnement ne s'applique que dans le cas où la réaction se fait sans qu'il se forme de combinaisons intermédiaires entre celles de l'état initial et de l'état final. Ce manque de concordance semble donc indiquer la présence de réactions intermédiaires.

Les vérifications faites au moyen de l'iode confirment cette opinion.

Si l'on trace deux courbes ayant toutes deux pour abscisses les minutes et pour ordonnées, l'une les quantités de chaleur corrigées, dégagées depuis le commencement de l'expérience, et l'autre les quantités de sulfocyanate réellement formées estimées par un dosage par l'iode, on trouve que ces deux courbes ne coïncident pas, et que leur écart dépasse les limites d'erreur des expériences. Les expériences suivantes, faites avec le trisulfure de potassium et le cyanure de mercure, viennent confirmer la même opinion. Cette réaction est longue ; elle dure sensiblement le même temps que la précédente ; cependant, dès le premier instant, tout le sulfure de mercure théorique est précipité ; la liqueur continue à dégager de la chaleur ; en même temps la liqueur a l'odeur de l'acide cyanhydrique, ce qui n'avait pas lieu dans la première série d'expériences.

Le dégagement de chaleur qui suit la précipitation du mercure et qui est assez considérable, environ la moitié de l'élévation totale de température, indique l'existence d'une réaction intermédiaire. Les nombres fournis par ces expériences pour la chaleur de formation du sulfocyanate de potasse sont un peu faibles ($85^{Cal},5$ au lieu de $87^{Cal},8$)

probablement parce que la réaction intermédiaire n'a pas lieu totalement, comme le montre la présence de l'acide cyanhydrique libre dans la liqueur.

4. Nous adopterons donc la moyenne $+15^{Cal},4$ donnée par la première série d'expériences.

Il suffit d'ajouter à cette donnée la chaleur de dissolution du sulfocyanate de potasse pour pouvoir calculer la chaleur dégagée dans la formation de ce corps à l'état solide depuis les éléments.

Trois expériences ont donné vers 13° pour cette chaleur de dissolution dans 200 H^2O^2 :

$$-6^{Cal},07, \quad -6^{Cal},15, \quad -6^{Cal},17,$$

ou, en moyenne, $-6^{Cal},13$.

5. Nous allons, maintenant, calculer la chaleur de formation du sulfocyanate de potasse solide depuis les éléments au moyen des deux cycles suivants :

État initial......	K^2, S^3 octaédrique, Cy gaz.
État final.......	KS dissous KSCyS dissous.

Premier cycle.

	Cal
$K + S^3 = KS^3$ dissous.................	$+\ 57,8$
$K + Cy = KCy$ dissous...............	$+\ 64,7$
$KS^3 + KCy = KS + KSCyS$ dissous....	$+\ 15,4$
	$+\ 137,9$

Deuxième cycle.

	Cal
$K + S^2 + Cy = KSCyS$ solide..........	x
KSCyS solide = KSCyS dissous.........	$-\ 6,1$
$K + S = KS$ dissous..............	$+\ 56,2$
KS dissous + KSCyS dissous...........	$0,0$
	$x + 50,1$

d'où

$K + S^2$ oct. + Cy gaz = KSCyS solide....	$+\ 87,8$
$K + S^2$ oct. + Cy gaz = KSCyS dissous....	$+\ 81,7$

On peut aussi, avec ces nombres, calculer la chaleur dégagée dans la réaction

$$KCy + S^2 = KSCyS, \text{ tous les corps solides :}$$

c'est $+ 20^{Cal},2$. La réaction $KCy + O^2 = KO, CyO$ dégage $+ 72^{Cal},0$. La chaleur de formation du cyanate de potasse est bien supérieure à celle du sulfocyanate, $+ 139^{Cal},6$ au lieu de $87^{Cal},8$.

II. — Acide sulfocyanique.

1. Il suffit, pour déterminer la chaleur de formation, de mesurer la chaleur de neutralisation de l'acide sulfocyanique par la potasse.

Avec ce nombre et la chaleur de formation du sulfocyanate de potasse depuis les éléments, on a les données nécessaires.

L'acide sulfocyanique a été employé à l'état de dissolution. On l'avait préparé par l'action de l'hydrogène sulfuré sur du sulfocyanure de mercure mis en suspension dans l'eau.

L'excès d'acide sulfhydrique était ensuite enlevé en laissant la dissolution à l'air pendant quelque temps.

On a déterminé le titre de la liqueur au moyen d'une solution titrée d'azotate d'argent en présence d'une goutte de sulfate de peroxyde de fer.

La fin de la précipitation du sulfocyanate d'argent était nettement indiquée par la teinte de la liqueur qui, d'abord rouge de sang, devient incolore.

2. On a trouvé pour la quantité de chaleur dégagée par l'action de la potasse étendue sur cette dissolution :

$$HSCyS \text{ étendu} + KO, HO \text{ étendu} = KSCyS \text{ dissous}$$

dégage

$$+ 13^{Cal},97, \quad + 14^{Cal},05$$

ou, en moyenne, $+ 14^{Cal},0$ vers $15°$.

La chaleur de formation de l'acide sulfocyanique dissous se calcule dès lors au moyen des deux cycles suivants :

État initial..... H, S^2, Cy gaz, K, O
État final...... KSCyS diss. HO

Premier cycle.

	Cal
H + S^2 + Cy gaz = HSCyS dissous	x
K + O = KO dissous	82,3
HSCyS diss. + KO dissous = KSCyS diss. + HO..	14,0
	$x + 96,3$

Deuxième cycle.

	Cal
K + S^2 + Cy gaz = KSCyS dissous..............	81,7
H + O = HO	34,5
	116,2

d'où

$$x = 19^{Cal},9.$$

III. — Sulfocyanates.

1. *Sulfocyanate de soude.* — Sa chaleur de formation a été déterminée à l'état dissous au moyen de l'acide sulfocyanique et de la soude étendue; on a trouvé, vers 14°,

$$+14^{Cal},14, \quad +14^{Cal},13, \quad +14^{Cal},09,$$

soit, en moyenne, $14^{Cal},12$.

De là on conclut sa chaleur de formation.

État initial.... H, S^2 oct., Cy gaz, Na, O
État final..... NaSCyS dissous HO

Premier cycle.

	Cal
H + S^2 oct. + Cy gaz = HSCyS dissous	19,9
Na + O = NaO dissous	77,6
HSCyS diss. + NaO diss. = NaSCy diss. + HO....	14,1
	111,6

Deuxième cycle.

	Cal
Na + S^2 oct + Cy gaz = NaSCyS dissous.........	x
H + O = HO..............................	34,5
	$x + 34,5$

d'où

$$x = 77^{\text{Cal}},1.$$

2. *Sulfocyanate d'ammoniaque.* — La chaleur de formation a été déterminée par le même procédé au moyen de l'acide sulfocyanique dissous et de l'ammoniaque. On a mesuré en outre sa chaleur de dissolution. On a trouvé pour cette quantité, vers 12°,

$$-5^{\text{Cal}},60, \quad -5^{\text{Cal}},66, \quad -5^{\text{Cal}},76, \quad -5^{\text{Cal}},64,$$

ou, en moyenne, $-5^{\text{Cal}},67$.

Calculons sa chaleur de formation à l'état solide; on a trouvé, vers 14°,5,

$$\text{HSCyS diss.} + \text{AzH}^3 \text{ diss.} = \text{AzH}^4\text{SCy diss.}$$

dégage

$$+12^{\text{Cal}},55, \quad +12^{\text{Cal}},57, \quad +12^{\text{Cal}},53,$$

ou, en moyenne, + 12°,55.

État initial..... H^4, S^2 oct., Cy gaz, Az, H,
État final...... AzH^4SCyS dissous.

Premier cycle.

	Cal
H + S^2 oct + Cy gaz = HSCyS dissous.........	+ 19,9
Az + H^3 = AzH^3 dissous.....................	+ 21,0
HSCyS dissous + AzH^3 diss. = AzH^4SCy^3 diss...	+ 12,5
	+ 53,4

Deuxième cycle.

Az + H^4 + S^2 oct. + Cy gaz = AzH^4 SCyS solide.	x
AzH^4SCyS solide = AzH^4SCy dissous..........	$-5^{\text{Cal}},7$
	$x - 5^{\text{Cal}},7$

d'où

$$x = 59^{\text{Cal}},1.$$

On a donc :

$$Az + H^4 + S^2\text{oct} + Cy\text{gaz} = AzH^4SCyS \text{ solide} \ldots \quad + 59^{Cal},1$$
$$Az + H^4 + S^2\text{oct} + Cy\text{gaz} = AzH^4SCyS \text{ dissous} \ldots \quad + 53^{Cal},4$$

3. *Sulfocyanate d'argent.* — J'ai précipité du sulfocyanate d'argent d'une solution d'azotate d'argent par l'acide sulfocyanique.

La réaction

$$AgO,AzO^5 + HSCyS = AgSCyS + HO,AzO^5$$

a dégagé, vers 13°,5,

$$+ 22^{Cal},44.$$

On conclut de là :

État initial.....	Ag, S^2 oct., Cy gaz, AzO^5 étendu, O, H
État final......	AgSCyS précip. HO, AzO^5

Premier cycle.

	Cal
Ag + O = AgO..................................	3,5
H + S^2oct + Cygaz = HSCyS diss..................	19,9
AgO + AzO^5 étendu = AgO, AzO^5 diss............	5,2
AgO, AzO^5 + HSCyS étendu = AgSCyS précip. + HO AzO^5..............	22,4
	51,0

Deuxième cycle.

	Cal
Ag + S^2 oct. + Cygaz = AgSCyS précip..........	x
H + O = HO............................	+ 34,5
AgSCyS + AzO^5 étendu.....................	0,0
	x + 34,5

d'où

$$x = 16^{Cal},5.$$

4. *Sulfocyanate de plomb.* — On a précipité l'acétate neutre de plomb par le sulfocyanure de potassium.

On a trouvé, vers 14°, que la réaction

$C^4PbH^3O^4 + KSCyS = PbSCyS + C^4H^3KO^4$
dégage.......................... $+3^{Cal},66$, $+3^{Cal},71$

ou, en moyenne, $+3^{Cal},68$.

Ceci permet de calculer la chaleur de formation du sulfocyanate de plomb.

État initial ..... Pb, O, $C^4H^4O^4$ étendu, S^2 oct, Cy gaz, K
État final...... PbSCyS précip. $C^4H^3KO^4$ dissous, HO

Premier cycle.

	Cal
$Pb + O = PbO$...............................	$+26,7$
$PbO + C^4H^4O^4$ étendu $= C^4H^3PbO^4$ diss........	$+6,5$
$K + S^2$oct. + Cy gaz = KSCyS diss............	$+81,7$
$C^4H^3PbO^4 + KSCyS = PbSCyS + C^4H^3KO^4$....	$+3,7$
	$+118,6$

Deuxième cycle.

	Cal
$Pb + S^2$oct + Cy gaz = PbSCyS...............	x
$K + O = KO$ diss..........................	$+82,3$
KO diss. + $C^4H^4O^4$ étendu $= C^4H^3KO^4$ diss.......	$+13,3$
	$x+95,6$

d'où

$$x = +23^{Cal},0.$$

5. *Sulfocyanate de mercure.* — Le sulfocyanate de mercure a été précipité d'une solution de chlorure de mercure par le sulfocyanate de potasse. On a trouvé, vers 13°,5, les nombres :

$$+7^{Cal},35, \quad +7^{Cal},29$$

ou, en moyenne, $+7^{Cal},32$ pour la réaction

$$HgCl + KSCyS = HgSCyS + KCl.$$

On conclut de là sa chaleur de formation.

État initial....... Hg liq., K, S^2 oct., Cy gaz, Cl gaz
État final........ KCl diss. HgSCyS précip.

Premier cycle.

	Cal
$Hg + Cl = HgCl$ diss.	+ 29,8
$K + S^2 + Cy = KSCyS$ diss.	+ 81,7
$HgCl + KSCyS = HgSCyS$ précip. + KCl diss.	+ 7,3
	+ 118,8

Deuxième cycle.

	Cal
Hg liq. + S^2 oct. + Cy gaz = $HgSCyS$ précip.	x
$K + Cl = KCl$ dissous	+ 100,8
	x + 100,8

d'où

$$x = +18^{Cal},0.$$

6. Si l'on rapproche ces différents nombres des chaleurs de formation des chlorures, bromures et iodures analogues, on trouve que les chaleurs de formation des divers sulfocyanates depuis les éléments sont toutes intermédiaires entre les chaleurs de formation des bromures et des iodures.

	M + Br.	M + S^2 + Cy.	M + I.
H	+ 29,5	+ 19,9	+ 13,2
K	+ 96,4	+ 87,8	+ 80,0
Na	+ 86,4	+ 77,1	+ 70,1
AzH^4	+ 67,2	+ 59,1	+ 50,6
Pb	+ 34,5	+ 23,0	+ 21,0
Hg	+ 26,4	+ 18,0	+ 17,0
Ag	+ 23,7	+ 16,5	+ 10,5

L'action des diverses bases étudiées sur l'acide sulfocyanique le range pour les métaux alcalins et le plomb entre l'acide chlorhydrique et l'acide sulfurique, pour le mercure et l'argent, à côté de l'acide sulfhydrique.

CONCLUSIONS.

1° J'ai préparé le cyanure de sodium pur à l'état anhydre; j'ai obtenu deux hydrates de ce corps. J'ai mesuré les chaleurs de formation et de dissolution de ces corps.

2° Le cyanure de baryum a été préparé à l'état anhydre; j'ai obtenu deux hydrates de ce corps. Pour le strontium, j'ai décrit l'hydrate que le cyanure forme avec l'eau. Dans la décomposition de la dissolution concentrée de cyanure de calcium, j'ai réussi à isoler un produit intermédiaire, un oxycyanure analogue à l'oxychlorure connu. J'ai mesuré les données thermiques relatives à tous ces corps.

3° J'ai préparé le cyanure de zinc et réussi à l'obtenir cristallisé. Je n'ai pas obtenu de cyanure de plomb par les méthodes indiquées dans les livres, mais toujours un oxycyanure décrit par Erlenmeyer. Pour le cadmium, j'ai obtenu à la fois le cyanure déjà connu et un oxycyanure non étudié. J'ai aussi préparé un nouvel oxycyanure de mercure. J'ai mesuré les chaleurs de formation et de dissolution de ces différents corps.

4° J'ai repris l'étude de l'acide ferrocyanhydrique et mesuré les chaleurs de formation et de dissolution de quelques ferrocyanures.

5° J'ai déterminé la chaleur de formation du ferricyanure de potassium et étudié l'acide ferricyanhydrique.

6° J'ai enfin mesuré les quantités de chaleur qui interviennent dans la formation de l'acide sulfocyanique et des sulfocyanates les plus importants.

Je consigne dans le tableau suivant les principaux résultats obtenus dans ces recherches.

Chaleurs de formation des cyanures.

		Chaleur dégagée, le composé	
Composants.	Composés.	solide.	dissous.
		Cal	Cal
Na + Cy gaz..........	NaCy	+ 60,4	+ 59,9
Sr + Cy + 4HO solide.	SrCy, 4HO	+ 60,8	58,7
Ca + Cy.............	CaCy	»	+ 57,67
Zn + Cy	ZnCy	+ 29,3	»
Cd + Cy.............	CdCy	+ 20,0	»

Chaleurs de formation des oxycyanures.

Composants.	Composé.	Chaleur dégagée, le composé solide.	dissous.
		Cal	
3 CaO diss. + CaCy diss. + 15 HO liq.	3 CaO, CaCy, 15 HO	+ 5,73	»
2 PbO + Pb + Cy + HO sol....	2 PbO, PbCy, HO	+ 8,9	»
CdO + 2 CdCy sol. + 5 HO sol..	CdO, 2 CdCy, 5 HO	+ 11,0	»
HgO + HgCy solide..........	HgO, HgCy	+ 1,3	»
HgO + 3 HgCy solide..........	HgO, 3 HgCy	+ 4,7	»

Acide cyanhydrique dissous sur bases dissoutes.

	Cal
BaO diss. + HCy diss. = BaCy diss....	+ 3,17
SrO diss. + HCy diss. = SrCy diss....	+ 3,13
CaO diss. + HCy diss = CaCy diss....	+ 3,22
ZnO diss. + HCy diss. = ZnCy sol.....	+ 6,7
CdO diss. + HCy diss. = CdCy diss....	+ 7,0

Chaleurs de formation des hydrates.

	Cal
NaCy sol. + 4 HO sol. = NaCy, 4 HO sol.	+ 1,03
NaCy sol. + HO sol. = NaCy, HO sol.	− 0,21
BaCy sol. + HO sol. = BaCy, HO sol.	+ 1,22
BaCy sol. + 2 HO sol. = BaCy, 2 HO sol.	+ 1,73

Chaleurs de neutralisation des acides ferrocyanhydrique, ferricyanhydrique et sulfocyanique, l'acide et la base, tous deux dissous.

Bases.	H^2FeCy^3.	$H^3Fe^2Cy^6$.	HSCyS.
	Cal	Cal	Cal
1er KO.......	+ 13,56	+ 14,6	+ 14,0
2e KO.........	+ 14,20	+ 14,5	»
3e KO.........	»	+ 14,4	»
NaO.........	»	»	+ 14,12
1er AzH^3.......	+ 12,7	»	+ 12,55
2e AzH^3.......	+ 11,7	»	»
1er BaO........	+ 14,58	»	»
2e BaO........	+ 13,28	»	»

Bases.	H^2FeCy^3.	$H^3Fe^2Cy^6$.	HSCyS
	Cal		Cal
1er CaO........	+ 14,2	»	»
2e CaO........	+ 14,0	»	»
ZnO........	+ 20,2	»	»
PbO........	»	»	+ 12,1
AgO........	»	»	+ 27,6
HgO........	»	»	+ 17,1

Ferrocyanures et ferricyanures.

Composants.	Composés.	Chaleur dégagée, le composé solide.	Chaleur dégagée, le composé dissous.
		Cal	Cal
$Fe + H^2 + Cy^3$	H^2FeCy^3	+ 53,1	+ 53,3
$Fe + Ca^2 + Cy^3 + 12HO$ sol.	$Ca^2FeCy^3, 12HO$	+ 156,2	+ 153,9
$Fe + Zn^2 + Cy^3$	Zn^2FeCy^3	+ 90,9	»
$K^3 + Fe^2 + Cy^6$	$K^3Fe^2Cy^6$	+ 278,7	+ 264,3
$H^3 + Fe^2 + Cy^6$	$H^3Fe^2Cy^6$	+ 77,4	»

Sulfocyanates.

Composants.	Composés.	Chaleur dégagée, le composé solide.	Chaleur dégagée, le composé dissous.
		Cal	Cal
$H + S^2$ oct. + Cy gaz ..	HSCyS	»	+ 19,9
$K + S^2$ oct. + Cy gaz .	KSCyS	+ 87,8	+ 81,7
$Na + S^2$ oct. + Cy gaz .	NaSCyS	»	+ 77,1
$Az + H^4 + S^2 + Cy$ ...	AzH^4SCyS	+ 59,1	+ 53,4
$Pb + S^2 + Cy$	PbSCyS	+ 23,0	»
$Ag + S^2 + Cy$	AgSCyS	+ 16,5	»
$Hg + S^2 + Cy$	HgSCyS	+ 18,0	»

Chaleurs de dissolution.

	Cal
Na Cy	— 0,5
NaCy, HO	— 1,0
NaCy, 4HO	— 4,4
BaCy	+ 0,89
BaCy, HO	— 1,05

		Cal
BaCy, 2HO	—	2,28
SrCy, 4HO	—	2,07
H^2FeCy^3	+	0,2
$(AzH^4)^2FeCy^3$, 3HO	—	3,4
Ba^2FeCy^3, 6HO	—	5,7
Ca^2FeCy^3, 12HO	—	2,3
$K^3Fe^2Cy^6$	—	14,4
KSCyS	—	6,13
AzH^4SCyS	—	5,67

DE LA RECONCENTRATION DE L'ÉNERGIE MÉCANIQUE DE L'UNIVERS (¹);

Par M. W.-J. MACQUORN RANKINE.

Les remarques qui suivent m'ont été suggérées par un Mémoire de sir William Thomson, sur la tendance qui existe, dans la nature, à la dissipation ou à la diffusion indéfinie de l'énergie mécanique originellement accumulée en des centres de puissance.

Chaque jour s'accumulent les preuves expérimentales d'une loi dont on a longtemps conjecturé l'existence, à savoir que les différentes sortes d'énergies physiques de l'Univers sont mutuellement convertibles; que la somme totale de l'énergie physique, manifestée sous forme de mouvement visible et de puissance mécanique, de chaleur, de lumière, de magnétisme, d'électricité, de réactions chimiques, ou même sous d'autres formes encore incomprises, est invariable. Les transformations de ces diffé-

(¹) *On the reconcentration of the mechanical energy of the Universe*, Mémoire lu devant la British Association, à Belfast, le 2 septembre 1852, et publié par le *Philosophical Magazine* de novembre 1852.

rents modes de l'énergie, de l'une de ces formes de puissance en une autre, et leur transfert d'une partie de matière à une autre, constituent les phénomènes qui font l'objet de la Physique expérimentale.

Le professeur William Thomson a démontré ce fait, qu'il existe, au moins dans l'état présent du monde, comme une tendance prédominante à la conversion de toutes les autres formes de l'énergie physique en chaleur, et à la diffusion uniforme de la chaleur dans toute la matière. La forme sous laquelle nous trouvons, en général, l'énergie primitivement accumulée, est celle d'un emmagasinement de puissance chimique, constitué par des éléments non combinés. La combinaison de ces éléments développe de l'énergie sous forme de courants électriques, dont une partie peut être employée à décomposer les corps et reconvertie ainsi en une source de puissance chimique; le reste est nécessairement converti en chaleur, dont une partie seulement peut être employée à l'analyse des composés ou à la reproduction des courants électriques. Si le reste de cette chaleur est employé à dilater une substance élastique, il peut se convertir entièrement en mouvement visible ou en une accumulation de puissance mécanique visible, par exemple en soulevant des poids, pourvu que la substance élastique puisse se détendre jusqu'à ce que la température tombe au point qui correspond à une absence absolue de chaleur; mais si cette condition n'est pas remplie, une partie seulement de la chaleur, déterminée par la chute de temperature du corps travailleur, peut être convertie, et le reste de l'énergie demeure à l'état de chaleur. D'un autre côté, tout le mouvement visible est nécessairement converti finalement en chaleur par l'intermédiaire du frottement.

C'est ainsi qu'il se manifeste, dans l'état actuel du monde connu, une tendance vers la conversion de toute l'énergie physique en la seule forme de chaleur.

La chaleur tend, d'autre part, à se diffuser uniformément, par conduction et par rayonnement, jusqu'à ce que toute la matière ait atteint la même température.

Il existe donc, conclut le professeur Thomson, autant que nous connaissons l'état actuel de l'Univers, une tendance vers une condition dans laquelle toute l'énergie physique serait à l'état de chaleur, et cette chaleur tellement diffusée que toute la matière serait à la même température, de sorte qu'il y aurait une fin de tous les phénomènes physiques.

Si étendue que paraisse cette hypothèse, elle semble néanmoins solidement fondée sur les données de l'expérience, et représenter véritablement l'état présent de l'Univers, autant que nous le connaissons.

Mon but est maintenant de faire voir comment on peut concevoir qu'il puisse se présenter, à quelque époque indéfiniment éloignée, un état de l'Univers tout opposé, dans lequel l'énergie actuellement dissipée pourrait se reconcentrer en des foyers, et de nouvelles accumulations de puissance chimique surgir des composés inertes qui se forment continuellement aujourd'hui.

Il doit exister, entre les atmosphères des corps célestes, un milieu matériel capable de transmettre la chaleur et la lumière; et l'on peut admettre comme presque certain que ce milieu interstellaire est parfaitement transparent et diathermane, c'est-à-dire, incapable de convertir la chaleur ou la lumière, qui est une espèce de la chaleur, de la forme rayonnante en la forme fixe ou conductible.

S'il en est ainsi, ce milieu interstellaire doit être incapable d'acquérir une température quelconque, et toute la chaleur qui arrive, sous la forme conductible, aux limites de l'atmosphère d'une planète ou d'une étoile, doit y être entièrement convertie, partie en mouvement ordinaire par l'expansion de l'atmosphère, partie en forme rayonnante.

Le mouvement ordinaire se convertira de nouveau en chaleur, de sorte que la chaleur rayonnante est la forme dernière vers laquelle tendent toutes les énergies physiques, et c'est sous cette forme que ces énergies se dissipent, des corps célestes, à travers le milieu interstellaire.

Supposons maintenant que, dans toutes les directions autour du monde visible, le milieu interstellaire ait des bornes, au delà desquelles se trouve l'espace vide.

Si cette hypothèse était vraie, la chaleur qui rayonne de l'univers serait, dès qu'elle rencontrerait ces limites, totalement réfléchie et finalement reconcentrée en des foyers. A chacun de ces foyers, on pourrait s'attendre à ce que l'intensité de la chaleur fût telle, que si une étoile éteinte, parvenue à l'état de masse inerte, arrivait à y passer dans le cours de ses mouvements, elle serait volatilisée et résolue en ses éléments ; il se reformerait ainsi une réserve de puissance chimique, aux dépens d'une quantité équivalente de chaleur rayonnante.

Et ainsi, bien que, d'après ce que nous pouvons voir du monde connu, sa condition paraisse tendre continuellement vers une diffusion uniforme de toutes les énergies physiques sous forme de chaleur rayonnante, vers l'extinction des étoiles et la cessation de tous les phénomènes, nous entrevoyons néanmoins, pour l'Univers tel qu'il est actuellement créé, la possibilité qu'il renferme en lui-même les moyens de reconcentrer ses énergies physiques, de renouveler son activité et sa vie.

Car, autant que nous le savons, ces phénomènes opposés peuvent se manifester en même temps, et quelques-uns des objets lumineux, que nous voyons dans les lointaines régions de l'espace, être, non pas des étoiles, mais des foyers dans l'éther interstellaire.

RECHERCHES ANALYTIQUES SUR LA MÉTHODE DE M. THOULET, RELATIVE A LA CONDUCTIBILITÉ THERMIQUE;

PAR M. H. LAGARDE,
Agrégé (Faculté des Sciences de Montpellier).

Méthodes employées. — La connaissance des coefficients de conductibilité des divers minéraux et des roches est d'une importance considérable au point de vue des théories physiques et géologiques. Même pour les substances amorphes, on ne possède qu'un petit nombre de résultats, encore d'une incertitude assez grande. Pour appliquer à ces corps les méthodes précises fondées sur la loi de variation de la température dans les barres de petite section, il faudrait obtenir ces substances en barres prismatiques homogènes de longueur et de section suffisantes, ce qui serait impraticable.

On ne peut donc appliquer ni la méthode de Despretz et les dispositions plus précises de MM. Wiedemann et Franz, ni le procédé de M. Forbes pour l'étude de l'état stationnaire; les expériences de M. Neuman et de M. Angström sur l'état variable exigent aussi l'emploi de barres prismatiques d'assez grande longueur. Les expériences plus récentes de MM. Kirchhoff et Hansemann (¹) s'appliquent à des cubes de dimensions assez grandes, quoique moins considérables, mais qu'il serait néanmoins impossible d'obtenir pour la plupart des minéraux et des roches. On se trouve donc réduit à l'emploi des substances en plaques.

Péclet (²) avait entrepris cette étude de la transmission de

(¹) *Annalen der Physik und Chemie*, t. IX, p. 1; 1880.

(²) *Traité de la chaleur*, 3e édition, t. III, p. 455; Paris, 1860.

la chaleur à travers une lame peu conductrice à l'état stationnaire; mais les résultats qu'il a obtenus par son procédé manquent d'exactitude, et ses méthodes ne sont pas applicables dans le cas de corps assez bons conducteurs.

L'emploi du thermomètre de contact de Fourier [1] ne peut que donner des indications sur la valeur relative des coefficients de conductibilité des plaques sur lesquelles on le pose; mais il ne permet pas d'obtenir une fonction algébrique exacte de la valeur de ces coefficients.

Méthode de l'état variable. — Abandonnant les procédés fondés sur l'observation des plaques à l'état stationnaire, les expériences instituées par M. Thoulet montrent que, pendant l'état variable d'une plaque, il est aisé d'obtenir des nombres indiquant la facilité plus ou moins grande des substances amorphes à transmettre la chaleur.

La face inférieure d'une plaque étant maintenue à des températures constantes, il a déterminé, pour des épaisseurs connues, le temps nécessaire pour faire passer la surface supérieure, d'une température fixe θ_1 à une autre température fixe θ_2. La fusion de deux index de nature différente, s'opérant dans des conditions identiques, permet de reconnaître l'instant où l'on arrive aux températures θ_1 et θ_2. — Dans les conditions expérimentales qu'indique M. Thoulet, et qui sont d'une haute importance pour obtenir des valeurs comparables, la régularité et la similitude des courbes construites à l'aide des résultats montrent que ces déterminations sont susceptibles d'une grande précision et que les nombres obtenus doivent avoir une relation directe avec les coefficients de conductibilité des solides employés. C'est l'étude des conditions analytiques de ces phénomènes que je me suis proposé de développer.

---

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 2e série, t. XXXVII, p. 291; 1828.

Conditions expérimentales. — 1° Nous supposerons la plaque parfaitement dressée, de manière à s'appliquer exactement sur le bloc de fer qui fournit une température constante. Dans ces conditions, pour une plaque illimitée, les surfaces isothermes, à un instant quelconque, seraient des plans parallèles à la base. Mais, pour la plaque de section finie, on peut négliger l'influence des parois latérales, puisque l'on s'est assuré que l'on obtenait les mêmes temps, quelle que fût la position des index sur la plaque, pourvu qu'ils ne fussent pas trop voisins des bords. Les dimensions indiquées sont donc suffisantes pour que, dans la partie centrale, tout se passe comme dans une plaque indéfinie.

2° Il est bon de remarquer aussi que l'épaisseur des couches de peinture à la gouache pour les côtés, et de papier d'étain pour les bases, est assez petite pour qu'il n'existe aucune différence sensible de température entre les deux faces de ces revêtements. L'on réalise ainsi la condition de donner aux plaques même conductibilité extérieure.

3° La masse des index est assez petite pour que l'on puisse admettre qu'ils ne modifient pas l'état de la face supérieure. Leur fusion n'absorbe qu'une quantité très faible de chaleur, et, par suite, a lieu à l'instant même où la face supérieure atteint la température de fusion.

4° Le thermomètre placé dans le bloc indiquant une température a, constante pendant un temps très supérieur à la durée d'une mesure, M. Thoulet a constaté expérimentalement que la base supérieure du bloc très conducteur atteint, pendant ce temps, une température très peu différente et constante, puisque l'état stationnaire est établi dans le bloc. Si la plaque est bien dressée, cette température est aussi celle de la face inférieure de la plaque, puisqu'elle est en contact avec le bloc par une paroi excessivement mince, d'une substance très conductrice, et

qu'il ne peut exister de différence finie de température entre les points infiniment voisins des points de contact ([1]).

5° Dans les conditions indiquées pour l'étuve, la température de l'air ambiant reste constante pendant la durée d'une expérience. Cette température varie avec la température initiale que l'on choisit pour la face supérieure du bloc; mais ces deux valeurs s'accroissent de quantités proportionnelles, entre les limites de température choisies, ainsi que le montre la ligne droite représentative de ces variations; g étant la température extérieure et a celle de la face supérieure du bloc, on a donc toujours $g = pa + q$, les valeurs de p et de q étant connues à l'aide du tracé graphique.

6° Pour des températures même assez élevées du bloc, la différence entre la température de l'air ambiant et la série des valeurs comprises entre θ_1 et θ_2 est toujours assez faible, et les effets du contact avec l'air et du rayonnement peuvent s'exprimer par un seul terme $h\,(u - g)$, u étant la température de la face supérieure de la plaque. Le coefficient de conductibilité extérieure h, quoique le même à cause de la feuille d'étain pour toutes les plaques à la même température, varie avec u et g suivant les lois du refroidissement; mais les limites de variation de ces températures sont assez resserrées pour que l'on puisse prendre la valeur moyenne de h comme coefficient constant de conductibilité extérieure entre ces limites. De même, le coefficient de conductibilité intérieure k sera le coefficient moyen entre les températures θ_1 et θ_2, et ces températures étant assez rapprochées, la détermination de ce coefficient moyen aura une importance pratique assez considérable, soit que l'on admette pour le coefficient absolu une varia-

([1]) Wiedemann et Franz, *Poggendorff's Annalen*, t. LXXXIX, p. 497; 1853.



tion notable (Nichol et Forbes), soit que cette variation soit assez faible (Lorenz) avec la température.

Étude analytique de l'état variable. — Dans les conditions expérimentales où nous sommes placés, considérons une plaque indéfinie, limitée par deux plans parallèles. — La température de tous les points d'un plan parallèle aux faces, variable avec le temps, dépend de la distance x du plan à la face *supérieure*. u_1 étant à l'époque t, la température de ce plan, on a donc $u_1 = f(t, x)$.

La quantité de chaleur cédée par les molécules de l'unité de surface du plan aux molécules infiniment voisines, pendant le temps dt, sera $k\frac{du_1}{dx}dt$, u décroissant en même temps que x. Pour un plan situé à la distance ε infiniment petite du premier, la température au même temps t est

$$u_2 = f(t, x + \varepsilon) = u_1 + \varepsilon\frac{du_1}{dx}$$

et la quantité de chaleur fournie par l'unité de surface est

$$k\frac{du_2}{dx}dt = k\left(\frac{du_1}{dx} + \varepsilon\frac{d^2u_1}{dx^2}\right)dt$$

pour le même temps dt.

La différence

$$k\left(\frac{du}{dx} + \varepsilon\frac{d^2u}{dx^2}\right)dt - k\frac{du}{dx}dt = k\varepsilon\frac{d^2u}{dx^2}dt$$

représente la quantité de chaleur accumulée entre les deux surfaces. L'élévation de température qui en résulte, $\frac{du}{dt}dt$, dans le volume ε, correspond à une quantité de chaleur $\frac{du}{dt}dt\,\varepsilon DC$, C étant la chaleur spécifique et D la densité de la substance. On a donc

$$k\frac{d^2u}{dx^2}dt = DC\frac{du}{dt}dt,$$

et, en posant $\frac{k}{DC} = \gamma^2$, on obtient l'équation différentielle connue relative à l'état variable

$$(1) \qquad \frac{du}{dt} = \gamma^2 \frac{d^2 u}{dx^2}.$$

Dans toute l'épaisseur de la plaque, les valeurs de u doivent satisfaire à cette relation. Mais, pour la surface terminale en contact avec l'air ($x = 0$), la quantité de chaleur qui passe pendant le temps dt, $k\frac{du}{dx}dt$ se perd en partie par suite de la présence de l'air; cette perte peut s'exprimer par $h(u - g)\,dt$, et, en écrivant que la chaleur restante détermine l'élévation de température de cette face, on aura

$$k\frac{du}{dx} - h(u - g) = DC\frac{du}{dt}.$$

D'où, en posant $\frac{h}{DC} = \delta^2$, l'équation différentielle relative à la surface terminale devient

$$(2) \qquad \left[\gamma^2 \frac{du}{dx} - \delta^2 (u - g) = \frac{du}{dt}\right]^{x=0}.$$

Pour intégrer, posons

$$u = b - \frac{b - a}{l}x + z,$$

l étant l'épaisseur de la plaque, b une constante dont on déterminera la valeur et z une fonction de x et de t. Alors, pour $x = l$, $u = a$ et $z = 0$. Par ce changement de variable, on a

$$\frac{du}{dx} = \frac{a - b}{l} + \frac{dz}{dx}, \qquad \frac{d^2u}{dx^2} = \frac{d^2 z}{dx^2}, \qquad \frac{du}{dt} = \frac{dz}{dt},$$

et les équations différentielles deviennent

$$(3)\qquad \frac{dz}{dt} = \gamma^2 \frac{d^2 z}{dx^2},$$

$$(4)\qquad \left[\gamma^2\left(\frac{a-b}{l} + \frac{dz}{dx}\right) - \delta^2\left(b - \frac{b-a}{l}x + z - g\right) = \frac{dz}{dt}\right]^{x=0}.$$

Or on peut prendre la valeur de b de manière à poser

$$\gamma^2 \frac{a-b}{l} - \delta^2 b + \delta^2 g = 0,$$

d'où

$$b = \frac{\delta^2 g l + \gamma^2 a}{\delta^2 l + \gamma^2},$$

et les équations différentielles sont alors

$$(A)\qquad \frac{dz}{dt} = \gamma^2 \frac{d^2 z}{dx^2},$$

$$(B)\qquad \left(\gamma^2 \frac{dz}{dx} + \delta^2 \frac{b-a}{l} x - \delta^2 z = \frac{dz}{dt}\right)^{x=0}.$$

Pour intégrer l'équation (A), posons, suivant le procédé général, $z = e^{mx + n^2 t}$. Cette valeur sèra solution particulière de l'équation (A) si l'on a

$$n^2 = m^2 \gamma^2,$$

d'où

$$m = \pm \frac{n}{\gamma}.$$

En réunissant les deux intégrales particulières que l'on en déduit, on aura encore une solution particulière en prenant

$$z = C_1 e^{\frac{n}{\gamma}x + n^2 t} + C_2 e^{-\frac{n}{\gamma}x + n^2 t}.$$

Cette solution, pour être acceptable, doit satisfaire aux conditions relatives aux limites. Pour $x = l$, on doit

avoir $z = 0$, quel que soit t. Donc

$$C_1 e^{\frac{nl}{\gamma}} + C_2 e^{-\frac{nl}{\gamma}} = 0,$$

d'où

$$C_2 = -C_1 \frac{e^{\frac{nl}{\gamma}}}{e^{-\frac{nl}{\gamma}}}.$$

L'intégrale particulière est donc de la forme

$$\text{(C)} \qquad z = \frac{C_1 e^{n^2 t}}{e^{-\frac{nl}{\gamma}}}\left(e^{-\frac{nl}{\gamma}} e^{\frac{n}{\gamma}x} - e^{\frac{nl}{\gamma}} e^{-\frac{n}{\gamma}x}\right),$$

Condition à la surface. — Cette valeur de z doit satisfaire aussi à l'équation à la surface (B), quel que soit t. En substituant, cette équation de condition devient

$$\left\{\begin{array}{l} \dfrac{C_1 \gamma^2 e^{n^2 t}}{e^{-\frac{nl}{\gamma}}}\left(\dfrac{n}{\gamma} e^{-\frac{nl}{\gamma}} e^{\frac{n}{\gamma}x} + \dfrac{n}{\gamma} e^{\frac{nl}{\gamma}} e^{-\frac{n}{\gamma}x}\right) + \delta^2 \dfrac{b-a}{e} x \\ \qquad - \dfrac{C_1 \delta^2 e^{n^2 t}}{e^{-\frac{nl}{\gamma}}}\left(e^{-\frac{nl}{\gamma}} e^{\frac{n}{\gamma}x} - e^{\frac{nl}{\gamma}} e^{-\frac{n}{\gamma}x}\right) = \dfrac{C_1 n^2 e^{n^2 t}}{e^{-\frac{nl}{\gamma}}}\left(e^{-\frac{nl}{\gamma}} e^{\frac{n}{\gamma}x} - e^{\frac{nl}{\gamma}} e^{-\frac{n}{\gamma}x}\right) \end{array}\right\}^{x=0}.$$

Par suite, on doit avoir, en faisant $x = 0$ et en supprimant le facteur commun $\dfrac{C_1 e^{n^2 t}}{e^{-\frac{nl}{\gamma}}}$,

$$n\gamma\left(e^{-\frac{nl}{\gamma}} + e^{\frac{nl}{\gamma}}\right) - \delta^2\left(e^{-\frac{nl}{\gamma}} - e^{\frac{nl}{\gamma}}\right) = n^2\left(e^{-\frac{nl}{\gamma}} - e^{\frac{nl}{\gamma}}\right),$$

ou bien

$$e^{\frac{nl}{\gamma}}(n\gamma + \delta^2 + n^2) = e^{-\frac{nl}{\gamma}}(\delta^2 + n^2 - n\gamma).$$

En mettant cette relation sous la forme

$$e^{\frac{2nl}{\gamma}} = \frac{\delta^2 + n^2 - n\gamma}{\delta^2 + n^2 + n\gamma},$$

on voit qu'il faut que $\frac{2nl}{\gamma}$, et par suite $\frac{nl}{\gamma}$, soit plus petit que 1, puisque, quel que soit n, la fraction du second membre est plus petite que 1. Par conséquent, la relation étant conservée sous sa première forme, on peut négliger, dans les développements de $e^{\frac{nl}{\gamma}}$ et de $e^{-\frac{nl}{\gamma}}$, les puissances supérieures de $\frac{nl}{\gamma}$ et prendre

$$\left(1+\frac{nl}{\gamma}+\frac{n^2l^2}{1.2.\gamma^2}\right)(\delta^2+n^2+n\gamma)$$
$$=\left(1-\frac{nl}{\gamma}+\frac{n^2l^2}{1.2.\gamma^2}\right)(\delta^2+n^2-n\gamma),$$

ou bien

$$n\gamma+\frac{nl}{\gamma}(\delta^2+n^2)+\frac{n^2l^2}{1.2.\gamma^2}n\gamma=0.$$

La solution $n=0$ n'est pas admissible, puisque l'on aurait alors $z=0$ et $u=b-\frac{b-a}{l}x$, ce qui correspond au cas(¹) d'une plaque dont les deux faces sont maintenues à des températures constantes a et b pendant l'état stationnaire. On aura donc

$$n^2=-\frac{2}{l}\frac{(\gamma^2+l\delta^2)}{(l+2)}.$$

Dans les limites d'approximation admises et qui seront justifiées encore par la concordance des résultats, n^2 ne peut donc prendre qu'une seule valeur, définie par la relation précédente.

L'intégrale particulière

$$\text{(C)}\qquad z=\frac{C_1e^{n^2t}}{e^{-\frac{nl}{\gamma}}}\left(e^{-\frac{nl}{\gamma}}e^{\frac{n}{\gamma}x}-e^{\frac{nl}{\gamma}}e^{-\frac{n}{\gamma}x}\right)$$

(¹) VERDET, *Conférences de Physique à l'École Normale*, 1re Partie, p. 11.

deviendra l'intégrale générale de l'équation (A) aux différentielles partielles, si l'on attribue à n toutes les valeurs qu'il peut prendre et si l'on fait la somme des expressions ainsi obtenues. Cette intégrale générale, solution du problème, sera donc

$$z = \sum \frac{C_1 e^{n^2 t}}{e^{-\frac{nl}{\gamma}}} \left(e^{-\frac{nl}{\gamma}} e^{\frac{n}{\gamma} x} - e^{\frac{nl}{\gamma}} e^{-\frac{n}{\gamma} x} \right).$$

Mais n^2 ne pouvant prendre qu'une seule valeur, le terme $e^{n^2 t}$ sort du signe Σ, et l'on a

$$z = e^{n^2 t} \sum \frac{C_1}{e^{-\frac{nl}{\gamma}}} \left(e^{-\frac{nl}{\gamma}} e^{\frac{n}{\gamma} x} - e^{\frac{nl}{\gamma}} e^{-\frac{n}{\gamma} x} \right).$$

Expériences de M. Thoulet. — Si, dans les expériences de M. Thoulet, on prend l'origine des temps au moment de la fusion du premier index, pour $x = 0$ et $t = 0$, on doit avoir $u = \theta_1$ et $z = \theta_1 - b$; et pour $x = 0$ et $t = T$, on aura $u = \theta_2$ et $z = \theta_2 - b$. Pour ces deux époques, l'intégrale générale donne

$$\theta_1 - b = \sum \frac{C_1}{e^{-\frac{nl}{\gamma}}} \left(e^{-\frac{nl}{\gamma}} - e^{\frac{nl}{\gamma}} \right),$$

$$\theta_2 - b = e^{n^2 T} \sum \frac{C_1}{e^{-\frac{nl}{\gamma}}} \left(e^{-\frac{nl}{\gamma}} - e^{\frac{nl}{\gamma}} \right),$$

et, en divisant membre à membre, les termes sous le signe Σ étant identiques dans les deux expressions, on aura

$$\frac{\theta_2 - b}{\theta_1 - b} = e^{n^2 T},$$

ou bien, en remplaçant n^2 par sa valeur,

$$\frac{\theta_2 - b}{\theta_1 - b} = e^{-\frac{2}{l} \frac{\gamma^2 + l\delta^2}{l+1} T};$$

c'est la relation qui lie les diverses quantités inconnues ou mesurées, dans la méthode que l'on a suivie.

Relation entre les temps et les températures initiales du bloc. — En remplaçant $b\gamma^2\delta^2$ par leurs expressions, la relation précédente devient

$$\frac{\theta_2(hl+k)-(hgl+ka)}{\theta_1(hl+k)-(hgl+ka)}=e^{-\frac{2}{C}\frac{k+lh}{Dl(l+2)}T}.$$

On peut actuellement établir la forme de la relation qui lie la différence des temps T à la température a du bloc, et que les expériences de M. Thoulet lui ont permis de représenter graphiquement.

θ_2 étant plus grand que θ_1, la fraction du premier membre est plus grande que 1. T étant plus grand que 1, il faut que $\frac{k+lh}{DC(l+2)}$ soit beaucoup plus petit que 1. En développant l'exponentielle du second membre, on peut donc négliger les puissances supérieures du coefficient de T, et cela d'autant plus légitimement que T n'aura pas une valeur très grande, c'est-à-dire que l'on ne prendra pas pour a une valeur trop petite.

En remplaçant g par sa valeur, on peut donc prendre

$$\frac{hl(\theta_2-q)+\theta_2 k-a(k-p)}{hl(\theta_1-q)+\theta_1 k-a(k-p)}=1+n^2T.$$

La relation qui lie T à la température a du bloc, dans des limites assez étendues, est donc de la forme

$$\frac{A-(k-p)a}{B-(k-p)a}=1+n^2T,$$

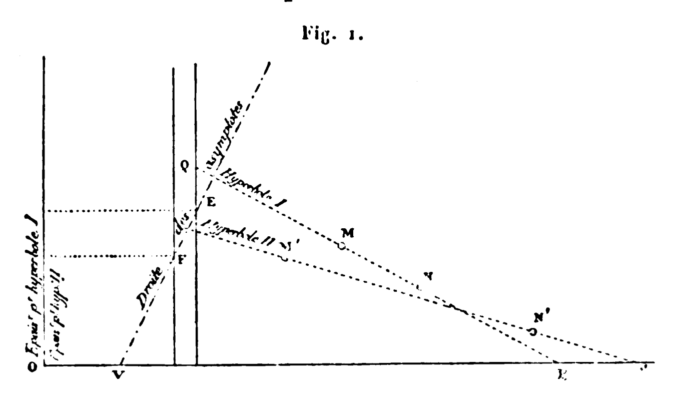
ou bien

$$(k-p)n^2Ta-Bn^2T+A-B=0;$$

c'est l'équation d'une hyperbole équilatère dont l'une des asymptotes est l'axe des a; l'autre est parallèle à l'axe des T et à une distance de l'origine égale à $\frac{B}{k-p}\cdot$ Par suite,

deux points M et N (*fig.* 1) suffisent pour déterminer cette hyperbole, et deux expériences pour une épaisseur déterminée feront connaître ces points.

Fig. 1.



Tracé graphique. — En menant par ces deux points M et N une sécante, cette droite rencontre l'axe des a en un point P.

En prenant sur cette sécante, à partir du point M, une distance MQ = NP et en abaissant de ce point une perpendiculaire sur l'axe des abscisses, on aura la seconde asymptote. Le tracé graphique de l'hyperbole s'achève alors facilement. La coïncidence de l'hyperbole ainsi tracée au moyen de deux points et des courbes obtenues par M. Thoulet par un grand nombre de déterminations montre que les approximations admises sont tout à fait de l'ordre des erreurs d'expérience.

Variations de l'asymptote avec l'épaisseur. — La variation d'épaisseur de la plaque fait déplacer la seconde asymptote. x étant l'abscisse à l'origine de cette asymptote et y l'épaisseur correspondante, on a

$$x = \frac{B}{k - p},$$

d'où l'on tire

$$(k - p)x = hy(\theta_1 - q) + \theta_1 k.$$

Cette dernière relation est l'équation d'une droite et la construction de cette droite permettra de trouver l'abscisse à l'origine de l'asymptote correspondant à une épaisseur quelconque. Pour cela, il suffit d'opérer avec deux épaisseurs connues (deux expériences pour chaque épaisseur), et de construire les asymptotes correspondantes. En prenant pour abscisses les abscisses à l'origine des asymptotes et pour ordonnées les épaisseurs, on aura deux points E, F de la droite (*fig.* 1), et par suite on connaîtra les abscisses à l'origine des secondes asymptotes correspondant à une épaisseur quelconque. La droite EF jouant un rôle important dans la discussion, nous l'appellerons *droite des asymptotes*.

Relation entre les temps et les épaisseurs pour une même température initiale. — La relation

$$\frac{hl(\theta_2 - q) + \theta_2 k - a(k-p)}{hl(\theta_1 - q) + \theta_1 k - a(k-p)} = 1 - \frac{2k + cz}{DCl(l+2)}T$$

donne la nature de la courbe qui lie les épaisseurs aux temps pour une même température initiale a. On en tire, en effet,

$$\begin{aligned}DCl(l+2)[hl(\theta_2 - q) + \theta_2 k - a(k-p) - hl(\theta_1 - q) - \theta_1 k + a(k-p)]\\ = -2(k+lh)[hl(\theta_1 h - q) + \theta_1 k - a(k-p)]T,\end{aligned}$$

ou bien, en supprimant le facteur commun $lk + lh$ qui ne peut être nul, puisque k et h sont positifs et que l ne peut avoir de valeur négative, on aura

$$DCl(l+2)(\theta_2 - \theta_1) = -2[hl(\theta_1 - q) + \theta_1 k - a(k-p)]T.$$

L'équation est donc de la forme

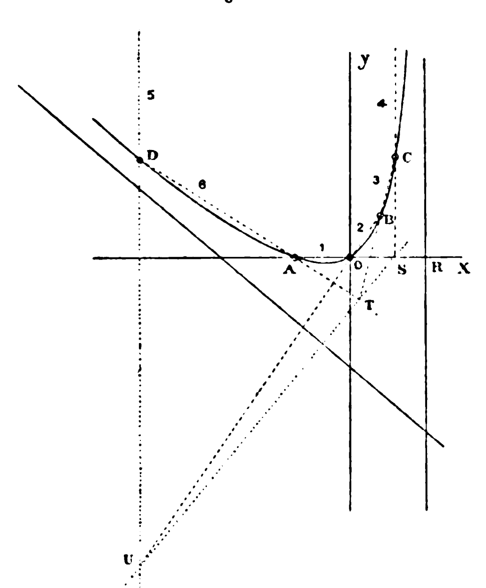
$$\begin{aligned}DC(\theta_2 - \theta_1)x^2 + 2h(\theta_1 - q)xy\\ + 2DC(\theta_2 - \theta_1)x + 2[\theta_1 k - a(k-p)]y = 0,\end{aligned}$$

ou bien

$$A'x^2 + 2B'xy + 2D'x + 2E'y = 0.$$

La courbe est une hyperbole ayant une de ses asymptotes parallèle à l'axe des y. Elle passe par l'origine et par le point A (*fig.* 2), pour lequel $x = -2$ et $y = 0$, puisque $D' = A'$.

Fig. 2.



Construction graphique des hyperboles épaisseur-temps. — On peut obtenir deux autres points B, C de la courbe au moyen des hyperboles température-temps, puisque, pour chacune des deux épaisseurs prises expérimentalement, on déduit de ces courbes la valeur du temps correspondant à une température initiale quelconque a. Le théorème de l'hexagone inscrit de Pascal, appliqué aux points AOBC et à un point à l'infini dans la direction de l'asymptote parallèle à Oy, permet alors de trouver facilement un cinquième point de la courbe. Joignant AO, OB, BC, il suffit de mener par le point C une parallèle à Oy et par le point A une droite quelconque Les intersections

des côtés 1-4, 3-6 permettent de construire la droite TS qui est coupée au point U par le côté 2. En menant par le point U une parallèle à l'asymptote, on a le côté 5, et l'intersection des côtés 5 et 6 donne un point D de la courbe. On pourra ainsi contruire autant de points que l'on voudra de la courbe.

On peut aussi construire graphiquement l'asymptote parallèle à $O_1 y$, dont l'abscisse à l'origine est

$$OR = -\frac{\theta_1 k - a(k-p)}{h(\theta_1 - q)}.$$

Car cette abscisse à l'origine, variable avec la température initiale a, n'est autre chose que la valeur de y déduite de la droite des asymptotes en faisant $x = a$. Cette asymptote construite, on pourra facilement en déduire la seconde avec un point de la courbe.

La construction graphique de ces hyperboles sera d'un grand secours pour contrôler si les températures initiales du bloc sont prises dans des limites convenables pour satisfaire à l'approximation admise, c'est-à-dire pour amener la coïncidence entre la courbe exponentielle expérimentale et l'hyperbole théorique. Dans le cas des expériences de M. Thoulet, l'accord est complet. On n'a donc qu'à prendre pour limite des épaisseurs et des températures les valeurs qu'il indique dans son Mémoire.

Résistance thermique. — Comme caractéristique des substances employées, M. Thoulet prend la résistance thermique, c'est-à-dire le temps nécessaire pour faire passer la face supérieure d'une lame d'épaisseur 1, de la température θ_1 à la température θ_2, la température initiale du bloc étant 100. Cette résistance thermique se déterminera graphiquement, puisque c'est l'ordonnée correspondant à l'abscisse 1 pour l'hyperbole épaisseur-temps correspondant à 100°, que l'on peut construire par la mé-

thode précédente. Mais cette résistance étant donnée par la formule

$$T = -\frac{DCl(l+2)(\theta_2-\theta_1)}{2[hl(\theta_1-q)+\theta_1 k - a(k-p)]},$$

dans laquelle $l=1$ et $a=100$, on peut remarquer que l'équation de la droite des asymptotes est

$$hy(\theta_1-q)+\theta_1 k - x(k-p)=0.$$

Par suite, la résistance thermique est proportionnelle au produit DC et en raison inverse de la distance du point $(y=1,\ x=100)$ à la droite des asymptotes.

Coefficient de conductibilité intérieure. — Cette droite des asymptotes permet de trouver le coefficient de conductibilité intérieure, puisque l'abscisse à l'origine de cette droite (*fig.* 1) est

$$OV = \alpha = \frac{\theta_1 k}{k-p},$$

d'où l'on tire

$$k = \frac{\alpha p}{\alpha - \theta_1},$$

expression dans laquelle toutes les quantités sont connues ou mesurées.

Dans le cas des expériences de M. Thoulet, on a

$$p = \tan g\, 37^\circ 20' = 0{,}762 \quad \text{et} \quad \theta_1 = 50^\circ.$$

Pour les trois échantillons particuliers sur lesquels il a expérimenté, on a :

	α.	k.	Résistance thermique.
Fer..........	54	10,26	42,3
Anhydrite....	72	4,56	56,4
Verre........	70	2,66	122,4

Ces résultats montrent que, par la méthode indiquée, on peut obtenir la valeur du coefficient de conductibilité

des diverses substances. L'emploi des tracés graphiques permet de trouver simplement cette valeur, puisque tout se réduit en somme à faire deux expériences sur deux épaisseurs différentes et à construire les secondes asymptotes de deux hyperboles et la droite qui lie leurs abscisses à l'origine à l'épaisseur.

On peut donc, avec deux plaques de même substance et d'épaisseurs différentes assez faibles, trouver, par quatre déterminations de temps exécutées rapidement, soit la résistance thermique, soit le coefficient de conductibilité, qui constituent une constante caractéristique importante pour les minéraux ou les roches soumis à l'expérience.

En étendant à d'autres corps le principe de cette méthode, nous nous proposons d'en montrer toute la généralité.

LE FER EN BARRE TRANSFORMÉ EN ACIER PAR CÉMENTATION.

NOUVELLE THÉORIE (1);

Par R. SYDNEY MARSDEN.

C'est un fait bien connu que si l'on place du fer en barre de manière à le faire alterner avec des couches successives de charbon de bois en poudre dans un fourneau convertisseur, et qu'on expose ce fer à une température voisine de la chaleur rouge, le carbone s'introduit dans le fer en barre et le transforme en acier. Ce procédé, qui demande une période de temps variant entre sept et dix ou onze jours, est connu sous le nom de *procédé de cémentation*.

La manière dont le carbone s'introduit dans l'intérieur de la barre de fer est une opération anormale (unique en

(1) *Journal of the Chemical Society*, avril 1881.

son genre, dans la Chimie) qui n'a jamais reçu une application satisfaisante.

Pour expliquer cette transformation extraordinaire, on a proposé trois théories différentes, qui peuvent se résumer de la manière suivante.

I. — Théorie fondée sur l'occlusion des gaz.

Cette théorie est celle qui est le plus généralement acceptée, comme donnant l'explication la plus probable du phénomène. Elle fut mise en avant pour la première fois par Leplay (Gay-Lussac, *Ann. de Chim. et de Phys.*, 1846); elle admet que la conversion du fer en acier est due entièrement à l'action de l'oxyde de carbone.

L'oxygène de l'air interposé primitivement entre les parcelles du carbone est converti en oxyde de carbone, qui s'introduit entre les pores de la barre par le pouvoir occlusif du fer, est ainsi dépouillé de la moitié de son carbone par le métal et converti en acide carbonique. L'acide carbonique alors tend à s'échapper par diffusion et, se trouvant en contact avec une plus grande quantité de carbone, est transformé de nouveau en oxyde de carbone, qui, par une nouvelle occlusion dans le fer, est encore une fois dépouillé d'une partie de son carbone, et ainsi de suite; l'oxyde de carbone jouerait ainsi le rôle d'un véhicule amenant le carbone à l'intérieur du fer en barre. La seconde théorie peut être exposée en peu de mots.

II. — Théorie fondée sur la combinaison.

On suppose que la couche superficielle du fer en barre, en contact avec le charbon solide, se combine avec lui de manière à former un carbure de fer. On suppose encore que le carbure de fer ainsi produit et formant la couche la plus extérieure communique son carbone à la couche de fer en contact avec lui, qui, à son tour, le passe à la couche

suivante, et ainsi de suite jusqu'à ce que le carbone ait pénétré dans l'intérieur de la barre. La couche superficielle se combine de nouveau avec une nouvelle quantité de carbone qui suit la même voie, jusqu'à ce que toute la barre soit complètement carburée. Le professeur Percy dit : « Dans cette théorie, il est facile de comprendre comment la surface la plus extérieure de métal se carbure, mais on ne comprend pas facilement pourquoi elle abandonne le carbone à la couche placée immédiatement en contact avec elle, la seconde à la troisième, et ainsi de suite jusqu'à ce que le centre de la barre de fer, quelle que soit l'épaisseur de cette barre, ait reçu tout ce qu'il peut absorber de cet élément : addition continuelle de carbone extérieur sans que rien vienne remplacer ce qui manque, puisque toutes les couches tour à tour se communiquent le carbone. » (*Iron and steel*, t. II, p. 110; 1864.) Si nous admettons qu'il se produise une combinaison chimique, question encore très indécise pour moi, pourquoi une couche céderait-elle son carbone à une autre.

III. — Théorie fondée sur la dissolution.

Relativement à cette théorie, le même auteur fait la remarque suivante : « Si ce phénomène présente quelque analogie avec la dissolution, il paraît quelque peu plus intelligible; car le fer, tout en ne se trouvant pas à l'état de fusion, est excessivement chaud, et ses molécules ont par cela même acquis une excessive liberté de mouvement. » (*Ibid.*) Cette théorie peut se comprendre plus facilement; elle n'en est pas moins très improbable; car, avant que le carbone puisse être dissous ou transporté mécaniquement, comme elle l'indique, il faudrait qu'il se produisît distinctement des courants de transport, tels qu'on n'en pourrait obtenir à moins que le fer ne fût à l'état de fusion.

IV. — Nouvelle théorie, fondée sur la diffusion.

Dans un Mémoire sur la *Diffusion d'une poudre impalpable dans un corps solide* (*Proceedings of the Royal Society of Edinburgh*, t. X, p. 712) j'ai démontré que, si du carbone amorphe, en poudre impalpable, est mis en contact avec de la porcelaine à une température bien au-dessus du rouge, mais pas assez forte pour faire fondre cette porcelaine, et qu'on laisse le charbon en contact pendant un certain nombre d'heures, le charbon diffuse dans toute la porcelaine et finit par la traverser complètement.

Il est évident (comme je le fais remarquer dans le Mémoire en question) qu'il y a analogie dans les deux cas, et cela nous montre précisément quel rôle joue le charbon dans la conversion du fer en acier, par les procédés de cémentation.

A l'état de poudre impalpable, le carbone se diffuse dans les barres de fer, pendant qu'elles sont à l'état de dilatation et de ramollissement, diffusion lente, l'opération demandant de sept à dix jours pour être terminée. Ainsi me semble expliquée d'une manière simple la question controversée jusqu'ici de la conversion du fer en acier par le procédé de cémentation, ce qui rend inutile la théorie fondée sur l'*occlusion des gaz*.

Voici une objection que l'on fera peut-être : il n'est pas prouvé que, dans mes précédentes expériences, le carbone, au lieu d'avoir pénétré dans la porcelaine par diffusion, n'y ait pas été mis en liberté par réaction de composés de fer qu'elle contenait, comme lorsque des briques ferrugineuses sont exposées à des gaz contenant CO, il se forme, à leur intérieur, un dépôt de charbon solide, en vertu de la réaction de Bell.

C'est dans des creusets de porcelaine de Berlin que ces phénomènes ont été observés. La quantité de fer que contiennent ces creusets est excessivement petite (nullement comparable à celle que contiennent les briques ferrugineuses) et certainement insuffisante pour expliquer la présence d'une aussi grande quantité de charbon (comme c'était le cas) par la théorie mentionnée ci-dessus de l'action décomposante du fer sur CO; en outre, le charbon déposé de cette manière ne pourrait guère être en parcelles assez grandes pour être visibles au microscope. Enfin, j'ai constaté, dans ces expériences, que le charbon se trouvait en plus grande proportion dans la glaçure du creuset (laquelle ne contenait certainement pas de fer) et dans les parties du creuset les plus proches du charbon. Pour mon compte, je suis parfaitement convaincu que le carbone est entré dans le creuset par un procédé de diffusion; si même on venait à prouver que du charbon se soit fixé à l'intérieur d'une porcelaine exposée à une atmosphère de CO, cela ne me prouverait pas que la diffusion n'ait pas aussi joué un rôle dans ces expériences.

Ce fait que l'on peut, par un procédé de cémentation, extraire le carbone du fer solide aussi bien que l'y introduire, semble prouver en faveur de la « théorie de diffusion » et démontrer que le carbone, dans l'acier de cémentation, n'est pas à l'état de combinaison avec le fer, comme l'exigeraient les théories d'occlusion et de combinaison, mais seulement à l'état amorphe et extrêmement divisé.

Le professeur Percy rappelle que, « si l'on place de la fonte dans de la poudre d'hématite rouge, et qu'on la maintienne pendant deux ou trois jours à la chaleur rouge-cerise, elle perd du carbone, elle arrive à un haut degré de malléabilité, et est convertie en ce que l'on appelle *fonte malléable.* »

Le D[r] W.-A. Miller a publié l'analyse suivante du métal avant et après cette opération :

			Avant.		Après.
Densité			7,684		7,718
Carbone	combiné	2,217	2,800	0,434	0,880
	non combiné	0,583		0,446	
Silicium			0,951		0,409
Aluminium			trace		trace
Soufre			0,015		0,000
Phosphore			trace		trace
Sable			0,502		»

Il résulte de là que les quatre cinquièmes du carbone combiné paraissent avoir été éliminés, tandis que le carbone non combiné ou graphite n'a presque pas subi de diminution. La disparition de plus de la moitié de la silice semble un fait très remarquable, et je ne peux l'expliquer en aucune manière. J'ai consulté le D[r] Miller à ce sujet, et il m'a assuré qu'il n'y a pas lieu de mettre en doute l'exactitude du résultat. (Percy, *Iron and steel*, p. 110; 1864.)

Les expériences ci-dessus du professeur Miller paraîtraient confirmer ma manière de voir.

Le charbon existant dans la barre de fer à l'état amorphe, impalpable (dans la supposition que le carbone n'est pas à l'état de combinaison avec le fer), peut sortir des pores du métal de la même manière qu'il s'y est introduit, par diffusion; mais les écailles de carbone graphitique, étant trop grandes pour passer à travers les pores du fer et en sortir par diffusion, sont retenues; cependant une minime portion de graphite pourrait être assez ténue pour s'échapper ainsi, ce qui expliquerait la petite différence que l'on trouve dans l'analyse.

TABLE DES MATIÈRES,

TOME XXVI (5e SÉRIE).

Pages.

PLANCHES.

Pl. I. — Recherches sur la proportion de l'acide carbonique dans l'air.

Pl. II et III. — Recherches sur les proportions d'acide carbonique contenues dans l'air.

ERRATUM.

Page 156, *au lieu de* la fig. 4, *lisez* la fig. 3.

FIN DE LA TABLE DES MATIÈRES DU TOME XXVI (5e SÉRIE).

7444 Paris. — Imprimerie de GAUTHIER-VILLARS, quai des Augustins, 55.

ANNALES

DE

CHIMIE ET DE PHYSIQUE.

CINQUIÈME SÉRIE.

1882.

ANNALES

DE

CHIMIE ET DE PHYSIQUE,

PAR

MM. CHEVREUL, DUMAS, BOUSSINGAULT,
WURTZ, BERTHELOT, PASTEUR,

AVEC LA COLLABORATION DE

M. BERTIN.

CINQUIÈME SÉRIE. — TOME XXVII.

PARIS,
G. MASSON, ÉDITEUR,
LIBRAIRE DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE,
Boulevard Saint-Germain
(en face de l'École de Médecine).

IMPRIMERIE DE GAUTHIER-VILLARS,
Quai des Augustins, 55.

1882

ANNALES

DE

CHIMIE ET DE PHYSIQUE.

DES ALCOOLATES

ET

DE LEUR DÉCOMPOSITION PAR LA CHALEUR;

PAR M. A. DESTREM.

INTRODUCTION.

M. Berthelot a décrit, il y a quelques années, la combinaison de l'alcool éthylique avec la baryte caustique (1), combinaison qu'il obtenait en laissant les deux corps en contact prolongé; faisant ensuite bouillir la solution alcoolique, l'alcoolate, moins soluble à chaud qu'à froid, se dépose en une poudre grenue.

Le liquide décanté et le produit solide séché rapidement dans un courant d'hydrogène bien sec ont donné à l'analyse, par dosage de l'alcool et de la baryte régénérés par l'eau :

Baryte	68,0
Alcool	39,0

Ces chiffres assignent à ce corps une composition semblable à celle des alcoolates alcalins; en effet, pour la

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 4e série, t. XXXI, p. 140.

formule $(C^2H^5O)^2Ba$, correspondant à $(C^2H^5O)Na$, la théorie indique les nombres :

Baryte............	67,4
Alcool............	40,5

Me basant sur ces recherches, j'ai pu obtenir la combinaison de plusieurs alcools, autres que l'alcool éthylique, avec la baryte et la chaux.

Il m'a paru intéressant d'étudier ces composés, dans lesquels l'alcool joue le rôle d'acide, très faible il est vrai, car le dédoublement des alcoolates par régénération de l'alcool et de l'hydrate de la base se fait sous l'action de l'eau, immédiatement et à la température ordinaire.

On verra pourtant, dans le cours de ces recherches, que cette tendance des alcools à jouer le rôle d'acides est d'autant plus marquée, qu'ils ont un degré plus fort d'atomicité.

On s'est attaché dans ce travail à étudier la décomposition, par la chaleur, des différents alcoolates formés, leur mode de dédoublement offrant un grand caractère de généralité.

J'ajouterai qu'en étudiant particulièrement les produits provenant de la décomposition de l'une de ces combinaisons (glycérine combinée à la chaux), j'ai été amené à la découverte d'un nouvel alcool de la série allylique.

J'ai pensé qu'il serait utile, pour désigner les différents alcoolates et éviter ainsi toute confusion, de faire précéder le mot *alcoolate* du nom propre au groupe auquel appartient l'alcool dont il dérive : ainsi l'alcoolate formé par la combinaison de l'alcool éthylique avec la baryte sera appelé *éthylalcoolate de baryte;* de même, *amylalcoolate* de chaux désignera la combinaison d'alcool amylique avec la chaux; *glycérylalcoolate,* combinaison de la glycérine avec la chaux ou la baryte, etc., la désignation *glycérate* s'appliquant aux sels que forme l'acide glycérique, bien différents de ceux que j'étudie.

Ce travail est divisé en deux Parties, la première comprenant deux chapitres, la seconde en comprenant un seul.

Première Partie, Chapitre Ier : *Mode de formation des alcoolates.* — Chapitre II : *Décomposition des alcoolates par la chaleur.*

Seconde Partie : *Étude d'un alcool nouveau de la série allylique.*

Un résumé succinct indiquera l'ensemble des résultats nouveaux obtenus dans ces recherches. Elles ont été exécutées au Collège de France, dans le laboratoire de M. Schützenberger; qu'il me soit permis de lui exprimer ici ma vive gratitude pour sa haute bienveillance et ses conseils, qui m'ont été si utiles dans le cours de ce travail.

PREMIÈRE PARTIE.

CHAPITRE PREMIER.

MODE DE FORMATION DES ALCOOLATES.

Lorsqu'on fait réagir en vase clos, à une température variant de 110° à 130°, les alcools anhydres (1) en présence de la baryte caustique ou de la chaux, la combinaison totale de ces deux corps s'effectue au bout d'un temps assez court (une ou deux heures), suivant les alcools soumis à l'expérience.

Comme, dans la réaction, il y a une molécule d'eau mise en liberté qui dédoublerait constamment l'alcoolate formé en régénérant l'alcool et l'hydrate de la base, il est indis-

(1) Pour rendre les alcools anhydres, j'ai employé la méthode recommandée par M. Berthelot, qui consiste à faire digérer sur la baryte l'alcool préalablement distillé plusieurs fois sur la chaux. Lorsque l'alcool a pris une teinte jaune, qui décèle la présence d'alcoolate formé, on peut être sûr qu'en distillant à ce moment on obtiendra un alcool parfaitement anhydre, l'alcoolate ne pouvant exister en présence de l'eau.

pensable de mettre un poids double de l'oxyde terreux nécessaire à la formation du composé, afin que l'eau soit absorbée au fur et à mesure de sa production.

On s'est servi, dans ces expériences, d'un autoclave en acier, dans l'intérieur duquel était placé un cylindre en argent, contenant l'alcool et l'oxyde terreux que l'on voulait combiner.

Cet autoclave, vu sa capacité, avait sur les tubes scellés le seul avantage de pouvoir fournir une plus grande quantité de matière à la fois.

L'appareil, parfaitement clos au moyen d'une vis de pression serrant fortement le couvercle, était placé dans un bain d'huile à température fixe.

Les alcoolates une fois formés exigent des soins minutieux dans leur manipulation; en effet, comme l'a montré M. Berthelot pour l'éthylalcoolate de baryte, les moindres traces d'humidité dédoublent si facilement ce composé, que quelques gouttes de sa solution alcoolique, versées dans un verre parfaitement sec, se prennent en masse par formation d'hydrate de baryte, si l'on projette l'haleine sur les parois intérieures du verre, ce qui fait de ce composé un réactif très sensible pour reconnaître la présence de légères traces d'eau, par exemple, dans l'alcool, lorsqu'on veut s'assurer que ce dernier est absolu.

Ces considérations exigent donc que l'on conserve toujours les alcoolates dans des flacons parfaitement bouchés et que l'on effectue, autant que possible, les manipulations à l'abri de l'humidité.

Je vais maintenant décrire les divers alcoolates que j'ai obtenus.

Éthylalcoolate de baryte $(C^2H^5O)^2Ba$. — Cet alcoolate se forme très facilement d'après la réaction suivante :

$$2(C^2H^6O) + 2BaO = (C^2H^5O)^2Ba + BaO^2H^2.$$

100 parties de baryte et 30 parties d'alcool absolu (1)

(1) Lorsqu'on mélange l'alcool et la baryte, il est bon de mettre toujours

sont placées dans un tube que l'on scelle ensuite à la lampe et qui est porté dans un bain d'huile à la température de 120° à 130°; la combinaison se fait très vite, et, au bout d'une heure environ, il ne reste plus traces d'alcool : le tube dans lequel il n'y a pas de pression ne contient qu'une poudre parfaitement sèche et grenue, très blanche tant qu'elle n'a pas été exposée à l'air, mais jaunissant rapidement au contact de l'oxygène (tant qu'on n'a pas chassé dans le vide, à une température de 60°-70°, le léger excès d'alcool ajouté exprès dans le mélange), à cause d'une certaine quantité de résine d'aldéhyde qui se forme par oxydation de l'alcool en présence de la baryte, comme l'a démontré M. Berthelot (¹).

Ce produit est un mélange d'éthylalcoolate de baryte et d'hydrate de baryte, d'après la formule précédente.

Comme l'on opère en vase clos et à une température relativement élevée, la réaction se fait en même temps dans toute la masse, et le mélange des deux corps est assez homogène, pour que plusieurs analyses de portions prises dans différentes parties d'une grande masse de matière aient été toujours très concordantes.

Le produit, séché dans le vide à la température de 70°, pour être bien sûr qu'il ne pouvait rester un excès d'alcool ayant échappé à la réaction, soumis à l'analyse, a donné les résultats suivants :

Pour le carbone et l'hydrogène :

Matière...........	0,531
Acide carbonique...	0,231
Eau..............	0,151

---

une quantité d'alcool un peu supérieure à celle indiquée par la théorie, car on peut enlever aisément la partie échappée à la réaction en chauffant dans le vide, à une température de 60°-70°, l'alcoolate une fois formé. On évite ainsi un excès de base qui serait cause d'erreurs dans le résultat des analyses.

(¹) *Annales de Chimie et de Physique*, 3ᵉ série, t. LXI, p. 460.

En réduisant ces nombres en centièmes, on a :

Carbone...........	11,86
Hydrogène........	3,15

Pour le dosage du baryum :

Matière...........	1,431
Sulfate de baryte...	1,684
Baryum..........	0,991

Réduisant ces nombres en centièmes, on a :

Baryum...........	69,2

En comparant ces nombres à ceux exigés par la théorie pour la formule

$$(C^2H^5O)^2Ba + BaO^2H^2,$$

on trouve :

	Trouvé.	Calculé.
Carbone.........	11,86	12,06
Hydrogène......	3,15	3,01
Baryum..........	69,2	68,8

Cet alcoolate est très facilement dédoublé par l'eau et les acides hydratés, l'alcool est régénéré et il se forme, suivant que l'on a employé l'eau ou un acide, de l'hydrate de baryte ou le sel correspondant :

$$(C^2H^5O)^2Ba + SO^4H^2 = 2(C^2H^6O) + SO^4Ba.$$

Les acides anhydres forment directement les sels de baryte des acides conjugués correspondants.

Parmi ces combinaisons, j'en décrirai une qui offre un certain intérêt, obtenue par l'action de l'acide carbonique sur l'éthylalcoolate de baryte.

Action de CO^2 *sur l'éthylalcoolate de baryte.* — Lorsqu'on fait passer un courant d'acide carbonique bien desséché dans une solution alcoolique très concentrée d'éthylalcoolate de baryte, elle se prend, au bout de quel-

ques instants, en une gelée transparente de couleur ambrée, assez ferme pour que, sans la renverser, on puisse retourner les vases qui la contiennent. Il ne se dépose pas la moindre trace de carbonate de baryte, si l'on a soin d'opérer à l'abri de l'humidité.

Cette gelée, séchée dans le vide pour enlever l'excès d'alcool, se transforme en un corps amorphe légèrement jaunâtre et transparent.

L'analyse de ce produit, dans le but de doser le carbone et l'hydrogène, a été faite en brûlant la matière dans un courant d'oxygène, ce qui a donné tout le carbone moins celui retenu par la baryte à l'état d'acide carbonique ; ce dernier, dosé et ajouté au précédent, fournit le carbone total.

Matière...........	0,390
Acide carbonique...	0,269
Eau.............	0,114

nombres qui, réduits en centièmes, donnent :

Carbone..........	18,81
Hydrogène	3,24

Dosage de CO^2 *dans le résidu fixe.*

Matière...........	0,390
Acide carbonique...	0,051

soit, pour le carbone en centièmes :

Carbone...........	3,56

Si l'on fait la somme du carbone trouvé dans ces deux analyses, on a :

$$18,81 + 3,56 = 22,37$$

Dosage du baryum.

Matière...........	0,821
Sulfate de baryte....	0,615
Baryum...........	0,3616

En réduisant ces nombres en centièmes, on a :

Baryum 44,04

En comparant tous ces nombres, trouvés pour le carbone, l'hydrogène et le baryum, à ceux théoriquement exigés par la formule ($C^6H^{10}BaO^6$) de l'*éthylcarbonate* de baryte, on a :

	Trouvé.	Calculé.
Carbone.........	22,37	22,85
Hydrogène.......	3,24	3,21
Baryum	44,04	43,4

Lorsqu'on traite ce composé par l'eau à la température ordinaire, il se dégage de l'acide carbonique en abondance, l'alcool est régénéré et il se précipite du carbonate de baryte.

Ce sel se comporte comme les autres éthylcarbonates, celui de soude, par exemple, qui, sous l'action de l'eau, se transforme en alcool et en bicarbonate de soude qui reste dissous, avec cette différence que, dans le cas du composé barytique, le bicarbonate mis en liberté, ne pouvant se maintenir dans ces circonstances, est de suite décomposé avec production d'acide carbonique et formation de carbonate, d'après la réaction suivante :

$$C^6H^{10}BaO^6 + 2H^2O = 2(C^2H^6O) + C^2O^6BaH^2$$

et

$$C^2O^6BaH^2 = CO^3Ba + H^2O + CO^2$$

Pour contrôler ce dédoublement du bicarbonate de baryte, j'ai dosé :

1° L'acide carbonique mis en liberté par l'eau;

2° L'acide carbonique mis en liberté par l'acide chlorhydrique.

Acide carbonique mis en liberté par l'eau.

Matière..........	1,212
Acide carbonique..	0,1395

On trouve, en réduisant ces nombres en centièmes :

Carbone 3,13

Acide carbonique mis en liberté par HCl.

Matière 1,212
Acide carbonique... 0,178

En réduisant en centièmes, on a

Carbone 4,00

La somme des nombres trouvés dans ces deux analyses est, comme on le voit, $3,13 + 4 = 7,13$, représentant le carbone qui, dans la molécule d'éthylcarbonate, est sous forme d'acide carbonique et qui comprend le tiers du carbone total qui, théoriquement, est 7,6, nombre très rapproché du précédent.

Je ferai remarquer l'analogie qui existe entre ce composé, obtenu par simple addition de l'acide carbonique, et l'éthylformiate de baryte qu'a obtenu M. Berthelot (1) en faisant absorber par l'éthylalcoolate de baryte de l'oxyde de carbone.

De même que la formule de l'éthylformiate de baryte est celle d'un corps isomérique avec le propionate, de même la formule de l'éthylcarbonate est celle d'un corps isomérique avec les oxypropionates, par exemple le lactate; mais, comme on l'a vu par les réactions, il s'en distingue facilement, vu son dédoublement immédiat sous l'influence de l'eau en alcool et bicarbonate de baryte.

Éthylalcoolate de chaux $(C^2H^5O)^2Ca$. — Cet alcoolate se forme dans les mêmes conditions que le précédent, suivant l'équation

$$2(C^2H^6O) + 2CaO = (C^2H^5O)^2Ca + CaO^2H^2.$$

100 parties de chaux vive et 82 parties d'alcool absolu

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 4e série, t. XXXI, p. 140.

sont placées dans un tube qui, une fois scellé, est porté dans un bain d'huile chauffé à la température de 115°-125°, pendant deux heures.

La combinaison de l'alcool éthylique avec la chaux se fait moins facilement qu'avec la baryte, et il faut un temps plus long pour accomplir cette combinaison totale. Cette remarque est générale à tous les alcools.

On peut également former cet alcoolate en faisant digérer simplement de l'alcool sur de la chaux vive; mais ce n'est qu'au bout de plusieurs jours que la liqueur a pris une coloration jaune, indiquant la formation de l'alcoolate dissous dans l'excès d'alcool.

Ce composé est plus stable que l'éthylalcoolate de baryte; en effet, quoique facilement dédoublé par l'eau, il peut être manié au contact de l'air humide sans être pour cela immédiatement décomposé, comme lui, dans les mêmes circonstances.

L'analyse du mélange intime de l'éthylalcoolate de chaux et de chaux hydratée

$$(C^2H^5O)^2Ca + CaO^2H^2$$

a donné les nombres suivants :

Pour le carbone et l'hydrogène.

	I.	II.
Matière..........	0,602	0,523
Acide carbonique..	0,506	0,437
Eau.............	0,324	0,283

qui, réduits en centièmes, donnent :

Carbone.........	22,9	22,7
Hydrogène.......	5,97	6,0

Pour le calcium.

Matière............	1,62
Carbonate de chaux..	1,49
Calcium...........	0,661

ce qui donne, après réduction en centièmes,

Calcium 40,7

En comparant les nombres trouvés aux nombres théoriques, on a :

	Trouvé. I.	Trouvé. II.	Calculé.
Carbone	22,9	22,7	23,52
Hydrogène ...	5,97	6,0	5,88
Calcium	40,7		39,2

Propylalcoolate de baryte $(C^3H^7O)^2Ba$. — Cet alcoolate se forme comme les précédents, d'après l'équation suivante :

$$2(C^3H^8O) + 2BaO = (C^3H^7O)^2Ba + BaO^2H^2.$$

100 parties de baryte caustique et 45 parties d'alcool propylique sont placées dans un tube que l'on scelle et que l'on chauffe ensuite à 130° pendant une heure environ; au bout de ce temps la réaction est terminée et il ne reste plus qu'une poudre très blanche d'abord, mais brunissant très vite une fois exposée à l'air.

Ce composé, comme les précédents, est très facilement décomposé par l'eau, avec régénération de l'alcool et formation d'hydrate de baryte.

L'analyse du carbone de l'hydrogène et du baryum dans le mélange intime de propylalcoolate de baryte et d'hydrate de cette base

$$(C^3H^7O)^2Ba + BaO^2H^2,$$

séchés dans le vide à une température comprise entre 70° et 75°, a donné les nombres suivants :

Pour le carbone et l'hydrogène.

Matière...........	0,258
Acide carbonique...	0,155
Eau...............	0,093

qui, traduits en centièmes, donnent :

Carbone	16,3
Hydrogène	4,0

Pour le baryum.

Matière	0,731
Sulfate de baryte ...	0,816
Baryum	0,476

En comparant ces nombres à ceux théoriquement calculés, on a :

	Trouvé.	Calculé.
Carbone	16,3	16,90
Hydrogène	4,0	3,75
Baryum	65,5	64,3

Propylalcoolate de chaux $(C^3H^7O)^2Ca$. — Ce composé se forme d'après l'équation suivante :

$$2(C^3H^8O) + 2CaO = (C^3H^7O)^2Ca + CaO^2H^2,$$

dans les mêmes conditions que le précédent, seulement on est obligé de laisser les deux corps réagir plus longtemps pour que la combinaison soit complète.

Les proportions des deux composants à employer pour la formation de cet alcoolate, sont : 100 parties de chaux vive pour 108 parties d'alcool.

Le produit de la réaction, séché entre 70° et 75° dans le vide, a donné pour l'analyse du calcium les nombres suivants :

Matière	0,830
Carbonate de chaux .	0,635
Calcium...........	0,282

En réduisant ces nombres en centièmes, on a, pour le calcium, 33,97, valeur très approchée de 34,4 exigée par la théorie.

Les autres alcoolates que j'ai obtenus, provenant des

alcools monoatomiques de la série grasse, sont les suivants :

Butylalcoolate de baryte,
Butylalcoolate de chaux,
Amylalcoolate de baryte,
Amylalcoolate de chaux.

Ces composés, soit quant à leur mode d'obtention, soit par leurs caractères, n'offrant pas de particularités intéressantes, je ne fais ici que les citer, n'ayant qu'à répéter en tous points ce que je viens de dire dans la description des quatre alcoolates étudiés précédemment.

Je passe immédiatement au mode de formation du *glycérylalcoolate de baryte* et du *glycérylalcoolate de chaux,* qui offrent un grand intérêt et qu'il est utile d'étudier avec soin, pour montrer de quelle affinité jouit la glycérine pour la baryte et la chaux.

Glycérylalcoolate de baryte ($C^3H^6BaO^3$). — La combinaison des autres alcools précédemment étudiés ayant toujours très bien réussi en tubes scellés, j'avais eu l'idée de soumettre aux mêmes conditions le mélange préalablement fait de glycérine et d'oxyde terreux; mais, lorsqu'on atteint la température de 125°, les tubes font tous explosion.

J'ai alors essayé en vase ouvert en élevant la température, et, de cette manière, j'ai pu effectuer la combinaison de la glycérine avec la baryte caustique.

100 parties de baryte et 67,1 parties de glycérine parfaitement desséchée sont placées dans une capsule que l'on porte sur un bain de sable, en ayant soin de remuer continuellement le mélange pâteux avec une spatule.

Lorsque la température a atteint 70° environ, la réaction commence ; on en est du reste averti par le changement qui s'opère dans la masse ; elle devient à ce moment beaucoup plus fluide, en même temps qu'il se dégage en abondance de la vapeur d'eau.

Il faut alors se hâter d'enlever la capsule qui se trouve

sur le bain de sable et refroidir le mieux possible, car la chaleur développée au moment de la combinaison s'élève si brusquement, que, sans ces précautions, le produit serait décomposé avec une violence extraordinaire.

Si l'on parvient à ménager cette réaction, on voit la masse se solidifier brusquement avec contraction, et se réduire ensuite en une poudre grenue avec augmentation notable de volume.

Pour bien réussir cette opération et éviter la décomposition ultérieure, il est bon de faire la réaction dans une capsule très grande, par rapport au volume de la matière employée, afin que l'on puisse refroidir le mélange le plus vite possible en l'étendant sur une grande surface, tandis que le récipient est plongé dans de l'eau froide.

Si, faute de prendre ces précautions, on laisse la réaction s'opérer, le mélange étant sous une grande épaisseur, on voit bientôt, en différents endroits, se former des points où la décomposition commence, qui s'étendent ensuite et ne tardent pas à envahir toute la masse, et cela avec une telle violence qu'il est alors inutile d'essayer de conserver son produit.

Dans cette réaction, qui a lieu d'après l'équation

$$C^3H^8O^3 + BaO = C^3H^6BaO^3 + H^2O,$$

l'eau, au fur et à mesure qu'elle est mise en liberté, est totalement chassée à l'état de vapeur, grâce à la chaleur dégagée au moment de la combinaison.

Ce fait de l'eau échappant à l'affinité de la baryte prouve le rôle d'acide relativement énergique que joue la glycérine, qui se comporte absolument comme les autres acides, lorsqu'elle agit non plus sur les oxydes terreux anhydres, mais encore sur les hydrates de ces bases, comme j'ai pu l'observer.

Ce composé, après avoir été séché dans le vide, a été soumis à l'analyse.

Carbone et hydrogène.

	I.	II.
Matière..........	0,362	0,411
Acide carbonique..	0,207	0,227
Eau.............	0,099	0,106

En réduisant ces nombres en centièmes, on a :

Carbone.........	15,5	15,06
Hydrogène.......	3,03	2,86

Dosage de baryum.

	I.	II.
Matière..........	0,630	0,542
Sulfate de baryte..	0,638	0,553
Baryum..........	0,375	0,325

En réduisant ces nombres en centièmes, on a :

Baryum..........	59,5	59,9

et, en comparant les nombres trouvés à ceux exigés par la théorie :

	Trouvé.		
	I.	II.	Calculé.
Carbone.....	15,5	15,06	15,85
Hydrogène...	3,03	2,86	2,64
Baryum......	59,5	59,9	60,3

Ce corps se présente sous la forme d'une poudre blanche, jaunissant, comme tous les alcoolates, si on la laisse exposée à l'air sec.

Dans l'air humide il est déliquescent, et la glycérine est régénérée au bout d'un temps assez long, tandis qu'il se forme de l'hydrate de baryte.

Lorsqu'on traite ce composé par l'eau froide, le dédoublement met un certain temps à s'effectuer; par l'eau bouillante, au contraire, la glycérine est très vite régé-

nérée, et si l'on filtre la liqueur refroidie, après y avoir fait passer un courant d'acide carbonique, on retrouve, après évaporation au bain-marie, la glycérine totale employée.

Si l'on filtre la liqueur sans avoir fait passer préalablement un courant d'acide carbonique, on retrouve dans la liqueur filtrée une assez grande quantité de baryte dissoute par la glycérine mélangée d'eau, qui jouit de cette propriété, comme l'a montré M. Berthelot [1].

Glycérylalcoolate de chaux ($C^3H^6CaO^3$). — Ce composé se forme dans les mêmes conditions que le précédent, d'après l'équation

$$C^3H^8O^3 + CaO = (C^3H^7CaO^3) + H^2O.$$

On mélange dans une capsule 100 parties de chaux pour 230 parties de glycérine que l'on porte à une température de 100° environ, à laquelle commence la réaction.

Il est plus facile, dans cette combinaison que dans la précédente, d'éviter sa décomposition brusque au moment de sa formation par la chaleur développée dans la réaction. Cette particularité s'expliquera facilement dans la suite de nos recherches, lorsque nous étudierons les produits provenant de l'action de la chaleur sur ces composés et que nous aurons montré que le glycérylalcoolate de chaux se transforme, presque en totalité, en produits liquides, tandis que le glycérylalcoolate de baryte au contraire se résout presque en entier en produits gazeux.

L'analyse élémentaire de ce composé, séché dans le vide à une température de 80°, a donné les nombres :

Pour le carbone et l'hydrogène.

Matières................	0,301
Acide carbonique.........	0,315
Eau....................	0,131

---

[1] *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XLVI, p. 173.

qui, réduits en centièmes, donnent :

Carbone................	28,5
Hydrogène...............	4,83

Pour le calcium.

Matière..................	0,423
Carbonate de chaux.......	0,284
Calcium	0,126

en centièmes :

Calcium	29,8

En comparant les nombres trouvés aux nombres théoriques exigés par la formule $C^3H^6CaO^3$, on a :

	Trouvé.	Calculé.
Carbone.........	28,5	27,69
Hydrogène.......	4,83	4,61
Calcium.........	29,8	30,7

Ce corps se présente sous la forme d'une poudre cristallisée très blanche, mais jaunissant à l'air sec et se comportant, à l'humidité et au contact de l'eau, comme le glycérylalcoolate de baryte.

J'ai borné aux alcoolates cités plus haut l'étude que j'en ai faite au point de vue de leur formation; j'ai pensé que, ayant expérimenté sur plusieurs représentants des alcools primaires de la série grasse, tant monoatomiques que polyatomiques, je pouvais être assuré de la généralité de ces combinaisons, étant parvenu à préparer tous les alcoolates de baryte et de chaux, depuis l'éthylalcoolate découvert par M. Berthelot jusqu'aux combinaisons de la mannite avec la chaux et la baryte découvertes et étudiées par M. Ubaldini (¹).

En considérant ces alcoolates, on peut faire à leur sujet quelques remarques générales.

(¹) *Annales de Chimie et de Physique*, 3ᵉ série, t. LVII, p. 213.

1° Ils sont tous plus solubles à froid qu'à chaud dans l'alcool dont ils dérivent.

2° Ils jouissent d'autant plus d'une grande stabilité en présence de l'eau que le degré d'atomicité de l'alcool qui les forme est plus élevé. Ainsi, tandis que l'éthylalcoolate de baryte est instantanément décomposé par la moindre trace d'humidité, le glycérylalcoolate de la même base résiste assez longtemps à l'action de l'eau froide, et les données thermiques fournies à M. Berthelot par la combinaison de la glycérine à la soude en présence d'une grande quantité d'eau (200 parties environ) prouvent, comme le dit ce savant maître, qu'il y a combinaison au moins partielle [1], tandis qu'une moins grande quantité d'eau (160 parties environ) empêche à peu près complètement l'union de l'alcool ordinaire à la potasse.

Tous les composés que je viens de décrire ont été formés avec un soin minutieux en vue de l'analyse; tous ont été soumis, dans le vide, à des températures variant suivant l'alcool mis en jeu, pour enlever le léger excès d'alcool ajouté dans le but de s'assurer que la réaction a été complète.

CHAPITRE II.

DÉCOMPOSITION DES ALCOOLATES PAR LA CHALEUR.

Les combinaisons des alcools avec la baryte et la chaux ont chacune leur correspondante parmi celles des acides de la série grasse avec ces mêmes bases, telles que acétates, butyrates, etc. Ces dernières combinaisons ont été, d'une part, très bien étudiées; d'autre part, les mémorables travaux de M. Dumas ont fait connaître les produits de décomposition par la chaleur de l'alcool soumis à l'action des bases.

J'ai pensé qu'il pouvait être intéressant d'établir les si-

---

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 4e série, t. XXIX, p. 293.

militudes ou les différences qui existent entre ces classes de composés et les alcoolates déjà formés.

J'ai employé dans ces recherches la marche méthodique suivie par M. Berthelot dans son remarquable travail sur la décomposition des acétates par la chaleur ([1]).

Décomposition de l'éthylalcoolate de baryte. — Ce composé a été introduit dans une cornue de verre lutée à l'extérieur avec une couche d'argile, de façon qu'elle pût supporter une température assez élevée.

A la suite de cette cornue étaient placés deux flacons parfaitement refroidis; après ces deux flacons une éprouvette contenant une couche de brome sous l'eau, puis un flacon laveur avec une lessive de soude et enfin un tube abducteur permettant de recueillir les gaz sur la cuve à eau.

Pour éviter de rencontrer dans les gaz soumis ensuite à l'analyse l'air provenant des appareils, qui ont, comme on l'a vu d'après la description, un volume assez considérable, on a rempli d'acide carbonique tous les tubes et flacons, sauf la cornue toutefois, pour éviter de transformer l'éthylalcoolate en éthylcarbonate et changer ainsi les résultats.

Cela fait, on commence à chauffer très doucement la cornue et, au bout d'un certain temps, lorsque l'air en a été chassé par déplacement des gaz qui se forment, on ajuste à son col le reste de l'appareil; on peut alors recueillir les gaz, car l'acide carbonique qui remplit les flacons est en totalité absorbé par la lessive de soude, et il ne passe en réalité que ceux provenant de la décomposition de l'alcoolate.

On règle alors la flamme du gaz de façon à maintenir toujours le dégagement, en évitant de le précipiter, et on continue de chauffer jusqu'à ce qu'on ne voie plus rien se dégager.

([1]) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. LVIII; 1858.

On a procédé ensuite, une fois l'action terminée, à l'examen des produits provenant de cette distillation sèche.

Dans l'intérieur de la cornue il ne restait plus qu'une masse pulvérulente blanche, qui, traitée par l'acide sulfurique étendu, a dégagé en abondance de l'acide carbonique, et il s'est précipité du sulfate de baryte.

On a ensuite porté cette liqueur, contenant un excès d'acide sulfurique, à l'ébullition sans percevoir la moindre trace d'odeur décelant la présence soit d'alcool, soit d'un acide gras.

Les premiers flacons vides, refroidis, ne contenaient que des traces inappréciables d'une huile jaune à odeur empyreumatique.

Le contenu de l'éprouvette à brome a été versé dans une lessive de soude moyennement concentrée pour dissoudre l'excès de brome, sans éviter, comme le recommande M. Berthelot, le dégagement de chaleur produit dans cette réaction; avant complet refroidissement on ajoute à la solution huit ou dix fois son volume d'eau, afin d'éviter la précipitation de bromate de soude.

Ces précautions une fois prises, on a décanté une grande quantité de bromures qui s'étaient formés dans cette décomposition; après les avoir séchés sur du chlorure de calcium, on les a soumis à la distillation fractionnée; la presque totalité du produit a passé entre 130° et 132° et une très faible portion entre 140° et 146°.

D'après le point d'ébullition et les caractères physiques de la première portion de ce liquide, il est facile de voir que c'est du bromure d'éthylène $C^2H^4Br^2$, et la deuxième portion, qui est pour ainsi dire inappréciable, du bromure de propylène ($C^3H^6Br^2$), dont le point d'ébullition est situé à 141°.

L'analyse du premier bromure 130°-132° a donné les nombres suivants :

Pour le carbone et l'hydrogène.

Matière	0,305
Acide carbonique.........	0,140
Eau	0,059

qui, réduits en centièmes, donnent :

Carbone................	12,51
Hydrogène..............	2,14

Pour le dosage du brome.

Matière.................	0,328
Bromure d'argent.........	0,650
Brome	0,276

En réduisant en centièmes, on a :

Brome..................	85,8

En comparant ces nombres, fournis par l'expérience, à ceux exigés par la formule $C^2H^4Br^2$, on trouve :

	Trouvé.	Calculé.
Carbone.........	12,51	12,76
Hydrogène.......	2,14	2,12
Brome...........	85,8	85,5

Cette concordance dans ces nombres, jointe aux caractères physiques cités plus haut, ne permettent pas d'élever un doute sur la nature de ce produit, qui est bien du bromure d'éthylène.

Quant à la portion des produits passant de 140° à 146°, elle est si faible qu'on peut la négliger et la considérer comme étant le résultat d'actions secondaires.

On a ensuite procédé à l'analyse des gaz recueillis sur la cuve à eau.

Toutes ces analyses ont été faites, au moyen de l'appareil de Doyère, en se servant pour les détonations d'une pipette à détonateur spécial.

Les gaz ayant d'abord passé dans du brome et ensuite dans une lessive de soude étaient exempts de carbures semblables au gaz oléfiant et d'acide carbonique.

Par un examen préalable on s'est assuré, au moyen du chlorure de cuivre ammoniacal, réactif si sensible pour l'acétylène, que le mélange gazeux n'en contenait pas.

L'analyse devait donc porter sur un mélange probable d'oxyde de carbone, de gaz des marais et d'hydrogène.

Analyse du mélange gazeux.

	cc
Volume initial........................	20,6
Après agitation avec le chlorure cuivreux..	20,6
	0,0

Il n'y a pas d'oxyde de carbone.

	cc
Mélange gazeux. Volume initial..........	4,3
Oxygène.............................	25,7
Volume total.........	30,0
Après détonation.....................	22,5 (1)
Après absorption par la potasse..........	20,3
Contraction	7,5
Acide carbonique formé................	2,2

Si l'on désigne par m la contraction, par n l'acide carbonique formé, par x l'hydrogène et par y l'hydrogène protocarboné, on a les deux équations

$$\frac{3}{2}x + 2y = m,$$

$$y = n,$$

(1) Après détonation et absorption par la potasse, on s'est assuré, au moyen de l'hydrosulfite, qui absorbe la totalité de l'oxygène, qu'il ne restait pas d'azote, ou du moins la quantité inévitable, mais très petite, qui échappe aux mesures.

desquelles on tire la valeur de x et de y :

$$x = \frac{2m - 4n}{3},$$

$$y = n,$$

et, en remplaçant m et n par leur valeur trouvée, on a

x, hydrogène....................	2,07
y, hydrogène protocarboné..................	2,2

Dans le produit primitif, c'est-à-dire dans le mélange gazeux total, recueilli au sortir de la cornue et avant qu'il ait passé dans le brome, on a analysé la quantité d'éthylène qui s'y trouvait; on a pu ainsi établir en centièmes la quantité respective des gaz qui se trouvent dans le mélange.

Analyse des gaz absorbables par le brome.

	I.	II.	III.	IV.
Mélange gazeux, volume initial..	24,8	28,6	21,9	10,5
Après absorption par le brome...	13,4	15,5	11,7	5,6
	11,4	13,1	10,1	4,9
En réduisant en centièmes, on a				
	45,9	46,1	46,5	46,6

Ces quatre analyses ont été exécutées sur des portions du mélange gazeux pris à divers moments de l'expérience, pour bien s'assurer de la régularité de la décomposition ; ainsi la première analyse a été faite sur le gaz mis en liberté au commencement de l'expérience, la deuxième et la troisième vers le milieu et la quatrième presqu'à la fin.

L'élévation de la température, dans le dédoublement de l'éthylalcoolate de baryte, ne change donc rien au phénomène.

En rassemblant les résultats, on trouve que l'étylalcoolate de baryte se dédouble, par l'action de la chaleur, en

éthylène, hydrogène protocarboné et hydrogène dans les rapports de volume suivants :

Éthylène..............	46
Hydrogène protocarboné.	27,8
Hydrogène............	26,2
	100,0

En considérant ces produits, tant au point de vue de leur nature que des proportions dans lesquelles ils se trouvent l'un par rapport à l'autre dans le mélange final, on voit qu'ils diffèrent essentiellement de ceux trouvés par M. Berthelot dans la décomposition de l'alcool par la chaleur rouge, qui fournit, outre la naphtaline, l'acide phénique, etc., des produits gazeux contenant $\frac{1}{3}$ environ d'éthylène, peu d'hydrogène et probablement du gaz des marais; et dans la décomposition de l'acide acétique qui lui a fourni de la naphtaline, de la benzine, etc., et de l'acétone (1).

Au contraire, on voit que les nombres cités plus haut se rapprochent beaucoup de ceux donnés par MM. J. Dumas et J.-S. Stas, dans leur magnifique Mémoire sur les types chimiques, lorsque ces illustres savants ont étudié l'action de l'alcool sur la baryte anhydre (2).

Ils ont trouvé que la décomposition se faisait dans ce cas en fournissant un mélange gazeux contenant les $\frac{1}{10}$ environ d'éthylène et le reste formé d'un mélange d'hydrogène et de gaz des marais.

Il n'est pas étonnant que nous ayons retrouvé à peu de chose près ces résultats, si l'on considère que l'alcool, réagissant sur la baryte, forme l'alcoolate, dans des conditions analogues à celles décrites plus haut, lequel est à son tour

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XXXIII, p. 296.

(2) *Ibid.*, 2e série, t. XXIII, p. 158.

décomposé par des moyens semblables à ceux auxquels nous avons soumis l'alcoolate.

Décomposition de l'éthylalcoolate de chaux. — Lorsque l'on soumet cet alcoolate à l'action de la chaleur, et dans les mêmes conditions, on est surpris de voir que les résultats sont tout à fait dissemblables à ceux observés pour l'éthylalcoolate de baryte. Cette différence, comme nous le montrerons par la suite, est générale à tous les alcoolates.

On s'est servi d'un appareil en tous points semblable à celui décrit plus haut.

Une fois la décomposition terminée, on a soumis à l'analyse les divers produits obtenus. La cornue contenait du carbonate de chaux, et, comme dans la précédente expérience, traitée par un excès d'acide sulfurique étendu, la liqueur portée à l'ébullition ne laissait percevoir aucune odeur alcoolique ou d'acides gras, qui sont, comme on le sait, facilement reconnaissables.

Les flacons vides, soigneusement refroidis, contenaient un liquide très mobile coloré en jaune clair et doué d'une odeur de menthe.

Ce liquide, soumis à la distillation, est passé presqu'en totalité entre 58° et 60° ; il reste au fond du ballon quelques gouttes d'une huile jaune exhalant une forte odeur de menthe ; ce produit est en si faible quantité qu'il n'a pas été possible de l'étudier.

Il est toujours facile de débarrasser le liquide bouillant de 58° à 60° de cette huile odorante : on n'a qu'à le traiter par l'eau dans laquelle il est miscible, tandis que l'huile monte à la surface et s'y rassemble totalement au bout de quelques heures ; malgré cela, ce n'est qu'au bout de plusieurs distillations dans un appareil à boules qu'on arrive à lui faire perdre complètement l'odeur de menthe due à cette impureté.

L'analyse du carbone et de l'hydrogène, dans le liquide bouillant à 58°-60°, a donné les nombres suivants :

Matière...........	0,288
Acide carbonique...	0,652
Eau..............	0,263

qui, réduits en centièmes, donnent :

Carbone..........	61,74
Hydrogène........	10,15

En comparant ces nombres à ceux qu'exige la formule de l'acétone C^3H^6O, on a

	Trouvé.	Calculé.
Carbone......	61,74	62,06
Hydrogène.....	10,15	10,34

Le point d'ébullition étant le même que celui de ce dernier corps, de plus formant, comme lui, une combinaison cristallisée avec le bisulfite de soude, il n'y a plus de doute à avoir sur la nature de ce liquide, qui est bien de l'acétone.

On a examiné ensuite le troisième flacon, contenant le brome.

Son contenu a été vidé dans une lessive de soude et les produits bromés qui avaient pris naissance ont été lavés, décantés et séchés sur du chlorure de calcium.

Pour un poids équivalent à celui d'éthylalcoolate de baryte employé dans la première expérience, on remarque que la quantité de produits bromés est bien moindre.

Soumis à la distillation fractionnée, le liquide est passé en partie à 131° et 141° : il y a donc à peu près un mélange égal d'éthylène et de propylène ; les gaz absorbés par le brome sont si peu abondants dans cette décomposition qu'il a été impossible d'opérer le fractionnement complet et de séparer les deux bromures.

L'analyse du mélange gazeux total nous dira dans quelles proportions se trouvent les gaz, tels que l'éthylène, etc., absorbés par le brome.

Après cela il restait à étudier les gaz recueillis sur la cuve à eau.

L'analyse de ce mélange gazeux a donné :

Mélange gazeux, volume initial.........	12,1
Après traitement par chlorure cuivreux..	12,1
	0,0

Il n'y a pas d'oxyde de carbone.

Mélange gazeux, volume initial.........	4,2
Oxygène.............................	20,4
Volume total.........	24,6
Après détonation......................	18,1
Après absorption par la potasse.	17,5
Contraction	6,5
Acide carbonique formé..............	0,6

Ce qui donne, en effectuant les calculs :

Hydrogène...........................	3,55
Gaz des marais......................	0,6

On a analysé ensuite, dans le mélange gazeux total, recueilli après sa sortie des flacons refroidis et avant son passage dans le flacon à brome, les gaz, tels que l'éthylène, pour pouvoir établir le rapport centésimal du volume des différents gaz dans ce mélange total.

Ces analyses ont porté sur les gaz recueillis au milieu ou à la fin de l'expérience.

	I.	II.	III.	IV.
Mélange gazeux, volume initial....	11,2	11,0	20,4	9,8
Après absorption par le brome....	10,4	10,2	19	9,1
	0,8	0,8	1,4	0,7
En réduisant les nombres en centièmes....................	7,1	7,2	6,8	7,1

En rassemblant ces résultats, on voit que l'éthylalcoo-

late de chaux se dédouble par l'action de la chaleur en acétone d'une part et en un mélange gazeux, composé de gaz absorbables par le brome (éthylène-propylène), de gaz des marais et d'hydrogène dans les rapports de volume suivants :

Gaz absorbables par Br..	7,00
Hydrogène protocarboné.	13,6
Hydrogène............	79,4
	100,00

Cette formation d'acétone m'avait fait d'abord penser qu'il avait pu se former de l'acétate dans la production de l'alcoolate, mais je me suis assuré que le produit employé était bien de l'alcoolate, en régénérant par l'eau la totalité de l'alcool.

Décomposition du propylalcoolate de baryte. — L'appareil étant disposé comme dans les expériences précédentes, j'ai étudié les divers produits qui se sont formés dans la décomposition de cet alcoolate par la chaleur.

La cornue contenait du carbonate de baryte. Quant aux flacons refroidis, comme dans le cas observé pour l'éthylalcoolate de baryte, ils ne contenaient qu'une quantité insignifiante de produits empyreumatiques.

Le contenu du flacon à brome traité par la lessive de soude a fourni un bromure qui, lavé et séché sur du chlorure de calcium, a passé à la distillation en partie à 130°-132° et 141°-143°; la première portion, moins abondante que la seconde, est du bromure d'éthylène; la seconde est du bromure de propylène $C^3H^6Br^2$. L'analyse de ce produit ne laisse du reste aucun doute sur sa composition. On a trouvé les nombres suivants :

Pour le carbone et l'hydrogène.

Matière...........	0,283
Acide carbonique...	0,184
Eau..............	0,077

qui, réduits en centièmes, donnent :

Carbone..........	17,73
Hydrogène........	3,02

Pour le brome.

Matière...........	0,311
Bromure d'argent...	0,573
Brome............	0,244

En réduisant en centièmes, on a :

Brome.............	78,5

En comparant les nombres trouvés à ceux exigés par la formule $C^3H^6Br^2$, on a

	Trouvé.	Calculé.
Carbone.......	17,73	17,82
Hydrogène....	3,02	2,97
Brome.........	78,5	79,2

On a soumis ensuite à l'analyse le mélange gazeux recueilli sur la cuve à eau, après s'être assuré, par le chlorure de cuivre ammoniacal, qu'il ne contenait pas d'acétylène, et par le chlorure cuivreux qu'il ne contenait pas d'oxyde de carbone.

Mélange gazeux, volume initial.....	5,4
Oxygène.......................	19,4
Volume total........	24,8
Après détonation................	15,2
Après absorption par la potasse.....	11,9
Contraction.....................	9,6
Acide carbonique formé...........	3,3

Ce qui donne, en effectuant les calculs :

Hydrogène....................	2
Gaz des marais.................	3,3

L'analyse du mélange gazeux, recueilli à sa sortie des vases refroidis, pour connaître la quantité de gaz absorbables par le brome, a donné les nombres suivants :

	I.	II.	III.	IV.
Mélange gazeux, volume initial...	26,2	26,9	26,7	26,4
Après absorption par Br........	20,1	20,5	20,4	20,2
	6,1	6,4	6,3	6,2

qui, réduits en centièmes, donnent :

	23,2	23,8	23,5	23,4

En rassemblant les résultats de ces analyses, on trouve finalement que le propylalcoolate de baryte, sous l'action de la chaleur, se transforme en éthylène et propylène, gaz des marais et hydrogène, dans les rapports de volume suivants :

Gaz absorbables par Br	23,5
Gaz des marais................	48,2
Hydrogène....................	28,3
	100,0

Si l'on compare ces résultats à ceux fournis par la décomposition de l'éthylalcoolate de baryte qui a donné les rapports de volume suivants :

Gaz absorbables par Br..........	46
Gaz des marais..............	27,8
Hydrogène...................	26,2

On remarque que le volume des gaz absorbables pour le brome dans ce dernier est le double de celui fourni dans la décomposition du propylalcoolate, que le gaz des marais est sensiblement la moitié, tandis que l'hydrogène reste le même dans les deux cas.

Sans prétendre tirer encore des conséquences de ces faits, j'ai voulu en faire la remarque, car on verra, par la suite de ces recherches, que plus la molécule de l'alcool aug-

mente et plus les différences en volume de ces divers gaz s'exagèrent toujours dans le même sens.

Décomposition du propylalcoolate de chaux. — Après avoir opéré la décomposition comme dans les expériences précédentes, j'ai passé à l'examen des produits contenus dans les différents récipients.

La masse restée dans la cornue était composée de carbonate de chaux.

Dans les flacons refroidis, s'était condensé un liquide jaune, doué d'une odeur de menthe due à une très petite quantité d'huile non miscible à l'eau, tandis que l'autre partie du liquide y est miscible; on a donc là un moyen de se débarrasser de cette impureté, qui vient alors se rassembler à la surface du liquide.

Le produit brut, soumis à la distillation fractionnée, est presque tout passé entre 100° et 105°; il est resté dans le tube employé pour cette distillation quelques gouttes d'un liquide huileux brun ayant une odeur très forte de menthe.

Ce produit, soumis à l'analyse, a donné pour le carbone et l'hydrogène les nombres suivants :

Matière...........	0,226
Acide carbonique...	0,577
Eau..............	0,241

qui, réduits en centièmes, donnent :

Carbone..........	69,2
Hydrogène........	11,8

Ce qui conduit, en calculant d'après les nombres, à la formule $C^6H^{10}O$ qui est celle de la propione. En effet, en comparant les nombres fournis par l'expérience à ceux exigés par cette formule, on a :

	Trouvé.	Calculé.
Carbone.............	69,2	69,7
Hydrogène...........	11,8	11,6

D'un autre côté, le point d'ébullition 100°-105° du produit obtenu est sensiblement le même que 101°, celui de la propione, la petite différence que l'on remarque étant due à la petite quantité de matière obtenue, qui n'a pas permis de vérifier dans un appareil à boules.

Comme dernier caractère, je citerai la propriété que possède ce corps de se combiner, comme la propione, au bisulfite de soude.

Le contenu des flacons à brome, traité par une lessive de soude, a fourni un bromure dont les premières portions commencent à passer vers 130°, comme le bromure d'éthylène, le reste à la température de 140°-148°. J'avais trop peu de produit pour pouvoir exactement fractionner cette dernière partie, pourtant l'analyse de ce composé ne laisse aucun doute sur sa composition, qui est celle du bromure de propylène $C^3H^6Br^2$.

On a obtenu pour le carbone et l'hydrogène les nombres suivants :

Matière...........	0,301
Acide carbonique...	0,201
Eau......	0,080

qui, réduits en centièmes, donnent :

Carbone..........	18,2
Hydrogène........	2,9

Pour le brome, on a les nombres

Matière...........	0,261
Bromure d'argent...	0,478
Brome............	0,203

qui, réduits en centièmes, donnent :

Brome............	77,9

En comparant les nombres trouvés à ceux exigés par la théorie, on a :

	Trouvé.	Calculé.
Carbone	18,2	17,82
Hydrogène	2,9	2,97
Brome	77,9	79,21

On a ensuite procédé à l'analyse des gaz recueillis sur la cuve à eau, après s'être assuré qu'ils ne contenaient ni acétylène, ni oxyde de carbone.

Mélange gazeux, volume initial	4,3
Oxygène	20,5
Volume total	24,8
Après détonation	17,8
Après absorption par la potasse	17,1
Contraction	7,0
Acide carbonique formé	0,7

En effectuant les calculs on trouve :

Hydrogène	3,7
Gaz des marais	0,7

L'analyse par le brome effectuée sur le mélange gazeux total dès sa sortie de la cornue, après avoir traversé seulement les flacons refroidis, a donné :

	I.	II.	III.
Mélange gazeux, volume initial	9,8	9,9	10,1
Après absorption par Br	9,2	9,3	9,4
	0,6	0,6	0,7
En réduisant les nombres en centièmes	6,12	6,06	6,9

En résumant ces résultats, on trouve que la composition en volume du gaz total, provenant de la décomposition du propylalcoolate de chaux par la chaleur, est exprimée en volume par les nombres suivants :

Gaz absorbables par le brome......	6,5
Gaz des marais..................	15
Hydrogène.....................	78,5

On remarque que ces nombres sont à peu près les mêmes que ceux trouvés dans la composition du mélange gazeux provenant de la décomposition de l'éthylalcoolate de chaux.

Décomposition du butylalcoolate de baryte. — Le produit contenu dans la cornue après la décomposition totale n'était formé que de carbonate de baryte. Les flacons refroidis ne contenaient rien d'appréciable.

Le contenu de l'éprouvette à brome, traité par une lessive de soude, a fourni une certaine quantité d'un bromure qui, séché et soumis à la distillation, passait presque en totalité entre 150° et 155°; une première portion recueillie à part, et qui était du bromure d'éthylène, passait à 131°.

Le bromure de butylène passant à 150°, il n'y a pas de doute à avoir sur la nature du premier liquide, si l'on considère surtout l'analogie qui existe dans les produits obtenus dans ces décompositions.

Après s'être assuré, au moyen du chlorure cuivreux, que le mélange gazeux recueilli sur la cuve à eau ne contenait pas d'oxyde de carbone, il a été soumis à l'analyse.

Mélange gazeux, volume initial.....	3,8 cc
Oxygène.......................	15,8
Volume total.	19,6
Après détonation................	12,9
Après absorption par la potasse....	10,4
Contraction....................	6,7
CO^2 formé....................	2,5

Les calculs effectués, on trouve :

Gaz des marais..................	2,5
Hydrogène.....................	1,13

La quantité de gaz absorbable par le brome, dans le mélange gazeux recueilli à la sortie de la cornue, après avoir seulement passé dans les flacons vides, a été trouvée :

Mélange gazeux, volume initial...	27,0	25,0	25,0
Après absorption par Br........	22,6	21,0	20,9
	4,4	4,0	4,1

En réduisant ce nombre en centièmes, on a :

16,3	16	16,4

En résumant ces résultats, on trouve pour la composition en volume du mélange gazeux total provenant de la décomposition par la chaleur du butylalcoolate de baryte, les nombres suivants :

Gaz absorbables par Br..........	16,5
Gaz des marais..................	57,7
Hydrogène......................	25,8
	100,0

Décomposition du butylalcoolate de chaux. — Dans la cornue, il ne restait, après la décomposition totale, que du carbonate de chaux.

Les premiers flacons refroidis contenaient un liquide jaune qui passe incolore à une température de 145°-150°. Ce composé s'unit directement à une solution concentrée de bisulfite de soude, pour former une combinaison.

Soumis à l'analyse, ce produit a fourni les nombres suivants :

Matière	0,220
Acide carbonique...	0,601
Eau..............	0,241

qui, réduits en centièmes, donnent :

Carbone...........	74,5
Hydrogène........	12,1

En comparant ces nombres, exigés par la formule de la butyrone $C^7H^{14}O$, on a :

	Trouvé.	Calculé.
Carbone	74,5	73,68
Hydrogène	12,1	12,28

qui, joints aux caractères précédemment décrits, ne laissent aucun doute sur la composition de ce corps.

Le contenu du flacon à brome, traité par la lessive de soude, n'a fourni qu'une quantité très faible d'un bromure qu'il m'a été impossible de fractionner, et par conséquent d'analyser.

L'analyse du mélange gazeux, recueilli sur la cuve à eau, a donné les résultats suivants, après s'être assuré, par le chlorure cuivreux, qu'il ne contenait pas d'oxyde de carbone :

Mélange gazeux, volume initial......	4,0
Oxygène........................	20,2
Volume total	24,2
Après détonation................	18
Après absorption par la potasse.....	17,3
Contraction....................	6,2
Acide carbonique................	0,7

En effectuant les calculs, on a les quantités respectives d'hydrogène et de gaz des marais :

Hydrogène......................	3,3
Gaz des marais..................	0,7

L'analyse, faite au point de vue des gaz absorbables par le brome, dans le mélange total recueilli à sa sortie de la cornue, a donné :

	I.	II.	III.
Mélange gazeux, volume initial...	20,4	17,5	21,2
Après absorption par Br........	19,0	16,3	19,7
	1,4	1,2	1,5

En réduisant les nombres en centièmes :

6,8	6,8	7,0

En résumant les résultats de ces analyses, on trouve pour la composition en volume du mélange gazeux provenant de la décomposition du butylalcoolate de chaux :

Gaz absorbables par Br..........	6,8
Gaz des marais.............. ..	16,2
Hydrogène...........	77,0
	100,0

Décomposition de l'amylalcoolate de baryte. — Le résidu contenu dans la cornue après décomposition totale n'était formé que de carbonate de baryte. Les flacons refroidis contenaient une certaine quantité d'un liquide très mobile qui, distillé dans un tube, a tout passé avant 40°; son odeur et son point d'ébullition font connaître la nature de ce composé, qui est de l'amylène ([1]).

J'ai, du reste, formé le bromure dans une autre opération en maintenant les premiers flacons à une température de 50°. J'ai ainsi obtenu un liquide bouillant à 175°-185°, point d'ébullition du bromure d'amylène $C^5H^{10}Br^2$.

L'analyse du mélange gazeux recueilli sur la cuve à eau a donné les nombres suivants :

Mélange gazeux, volume initial....	3,8
Oxygène......................	19,4
Volume total........	23,2
Après détonation..............	16,2
Après absorption par KHO..... .	13,4
Contraction	7,0
Acide carbonique formé.........	2,8

En effectuant les calculs, on trouve :

Hydrogène.....................	0,95
Gaz des marais................	2,8

([1]) Je n'ai pu produire qu'une seule fois la formation d'amylène; dans tous les autres cas, il y avait dédoublement en éthylène et propylène : cela doit dépendre de circonstances spéciales difficiles à retrouver.

Pour effectuer l'analyse du mélange gazeux total au point de vue des gaz absorbables par le brome, j'ai été obligé de recueillir ces gaz sur de l'eau chauffée à 45° pour éviter la condensation de l'amylène; j'ai ainsi trouvé :

	I.	II.
Mélange gazeux, volume initial...	25,1	22,8
Après absorption par Br.........	22,1	20,1
	3,0	2,7
Ces nombres, réduits en centièmes.	11,9	11,8

En rassemblant les résultats de ces analyses, on trouve pour la composition en volume du mélange gazeux total provenant de la décomposition par la chaleur de l'amylalcoolate de baryte :

Gaz absorbés par Br................	12
Gaz des marais.....................	66
Hydrogène..........................	22

Le mode de dédoublement de cet alcoolate est bien différent de celui de l'alcool amylique libre, par la chaleur qui fournit, ainsi que l'a montré M. Wurtz [1], les gaz éthylène et propylène comme principaux produits.

Décomposition de l'amylalcoolate de chaux. — La cornue ne contenait, après la décomposition totale, que du carbonate de chaux.

Dans les flacons vides refroidis se trouvait une certaine quantité d'un liquide jaune passant à la distillation à une température élevée, 180°-190°. Il m'a été impossible de fractionner exactement ce produit et, par conséquent, de le débarrasser complètement de cette huile à odeur de menthe dont il était souillé. Malgré ces imperfections, ce produit a donné à l'analyse des nombres qui peuvent le faire rapprocher de la formule $C^9H^{18}O$, qui est celle de

[1] *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. LI, p. 86.

la valérone; de plus le point d'ébullition est assez peu éloigné de celui de cette acétone et, comme elle, il se combine au bisulfite de soude.

Matière...........	0,212
Acide carbonique...	0,577
Eau..............	0,228

Ces nombres, réduits en centièmes, donnent :

Carbone..........	74,2
Hydrogène........	11,9

En comparant ces nombres à ceux exigés par la formule $C^9H^{18}O$, on a :

	Trouvé.	Calculé.
Carbone..........	74,2	75,05
Hydrogène........	11,9	12,67

Le contenu du flacon à brome, traité par une lessive de soude, n'a donné qu'une très petite quantité de bromure.

L'analyse du mélange gazeux recueilli sur la cuve à eau a fourni les nombres suivants, après s'être assuré qu'il n'y avait ni acétylène ni oxyde de carbone :

Mélange gazeux, volume initial.....	4,4
Oxygène........................	19,7
Volume total.........	24,1
Après détonation.................	17,6
Après absorption par la potasse.....	17,0

Contraction..........	6,5
CO^2 formé...........	0,6

En effectuant les calculs, on trouve les nombres

Hydrogène..........	3,75
Gaz des marais.......	0,6

La quantité des gaz absorbés par le brome dans le mélange total primitif, tel qu'il sort de la cornue, a été trouvée :

	I.	II.
Mélange gazeux, volume initial.....	12,6	15,1
Après absorption par Br..........	12,0	14,4
	0,6	0,7

Ces nombres, réduits en centièmes, donnent :

	4,7	4,7

En résumant ces résultats, on trouve que le mélange gazeux, provenant de la décomposition de l'amylalcoolate de chaux par la chaleur, est composé de gaz absorbables par le brome, de gaz des marais et d'hydrogène dans les rapports de volume suivants :

Gaz absorbables par le Br..........	4,7
Gaz des marais..................	14,1
Hydrogène......................	81,2
	100,0

Décomposition du glycérylalcoolate de baryte. — La décomposition de cet alcoolate exige d'être effectuée avec de très grandes précautions, vu la violence avec laquelle elle s'opère; la production des gaz provenant de cette décomposition se fait d'une façon si brusque et si instantanée, que l'on a à redouter la rupture des appareils si l'on ne parvient à la ménager, et dans ce cas on voit la masse contenue dans la cornue devenir incandescente.

Pour obtenir un dégagement régulier, il est indispensable de mélanger le glycérylalcoolate de baryte avec une assez grande quantité d'un corps inerte, tel que le sable quartzeux ou le verre finement pulvérisé; grâce à ces précautions, on peut effectuer sans danger la décomposition de ce produit.

Dans ces conditions, on remarque que les produits ob-

tenus par l'action de la chaleur modérée sur cet alcoolate sont gazeux presque en totalité, et l'on ne trouve dans les flacons vides refroidis qu'une très petite quantité de produits liquides, dont il est impossible de tenir compte.

Le résidu que renferme la cornue après la décomposition est en totalité formé de carbonate de baryte.

Le contenu du flacon à brome, traité par la lessive de soude, a donné un bromure qui, séché et distillé, a passé presque en entier entre 141° et 145°. Ses caractères physiques, joints à son point d'ébullition, ne laissent pas de doute sur sa similitude avec le bromure de propylène $C^3H^6Br^2$.

L'analyse du mélange gazeux recueilli sur la cuve à eau a donné les nombres suivants :

Mélange gazeux, volume initial......		4,0
Oxygène........................		19,5
Volume total..........		23,5
Après détonation................		17,4
Après absorption par la potasse.....		17,2
Contraction..........	6,1	
CO^2 formé...........	0,2	

En effectuant les calculs, on a :

Hydrogène..........	3,8
Gaz des marais.......	0,2

L'analyse du mélange gazeux primitif, recueilli à la sortie de la cornue, au point de vue des gaz absorbables par le brome, a donné les nombres :

	I.	II.
Mélange gazeux, volume initial.....	24,6	21,0
Après absorption par Br..........	24,2	20,7
	0,4	0,3
En réduisant en centièmes, on a :	1,6	1,4

Réunissant tous ces résultats analytiques, on trouve, pour la composition en volume du mélange gazeux total provenant de la décomposition du glycérylalcoolate de baryte les nombres suivants :

Gaz absorbables par Br..................	1,5
Gaz des marais	4,9
Hydrogène..........	93,6
	100,0

Décomposition du glycérylalcoolate de chaux. — Cette décomposition est très intéressante au point de vue des produits liquides qu'elle fournit.

Dans ce paragraphe, je ne m'occuperai que d'indiquer le sens de la réaction, me réservant, dans le Chapitre suivant, de décrire certains de ces produits.

Quand on soumet à l'action de la chaleur le glycérylalcoolate de chaux, on est obligé de prendre certaines précautions pour éviter la décomposition brusque du produit, quoiqu'elle soit bien plus facile à conduire que lorsqu'il s'agit du composé barytique; en effet, pourvu que l'on modère le feu au moment où la décomposition s'opère, on peut facilement s'en rendre maître.

Pour recueillir le mieux possible les produits difficilement condensables, j'avais été obligé de modifier un peu l'appareil qui m'avait servi dans les autres expériences. Ce changement consistait simplement en l'adjonction, à la suite des flacons refroidis, de trois tubes en U, accolés l'un à l'autre et plongés dans un mélange de glace et de sel : les gaz étaient ainsi obligés de traverser une grande surface refroidie, avant de se rendre dans le flacon contenant le brome.

J'ajouterai qu'on ne saurait trop prendre de précautions quand on veut condenser des vapeurs entraînées par des gaz, et il est presque impossible d'éviter qu'il ne s'en échappe presque toujours une certaine quantité : c'est

ainsi que j'ai retrouvé, dans les flacons contenant le brome, des bromures provenant de composés dont le point d'ébullition était assez élevé pour qu'ils pussent être facilement condensables, sans même prendre des précautions si grandes pour refroidir les vases, s'il n'y eût pas eu de courant gazeux.

Ces précautions une fois prises, et si l'on est parvenu à bien ménager la décomposition, on voit distiller et se condenser régulièrement une grande quantité de liquide, eu égard au poids de l'alcoolate employé, tandis qu'il se dégage des gaz que l'on recueille sur la cuve à eau.

Si l'on passe à l'examen des divers produits provenant de ce dédoublement, on trouve que le résidu contenu dans la cornue est en totalité formé de carbonate de chaux.

On verra par la suite, lorsque je ferai l'étude spéciale des liquides recueillis dans les flacons condenseurs, qu'ils sont en grande partie formés de composés de la forme $C^nH^{2n}O$ et d'eau qui se trouve aussi comme terme de la décomposition.

Quant au mélange gazeux recueilli sur la cuve à eau, soumis à l'analyse, après s'être préalablement assuré qu'il ne contenait ni acétylène ni oxyde de carbone, il a donné les résultats suivants :

Mélange gazeux, volume initial.............	4,6
Oxygène...........................	22,5
Volume total............	27,1
Après détonation........................	20,1
Après absorption par la potasse............	20,0

Contraction..........	7,0
CO^2 formé..........	0,1

En effectuant les calculs, on trouve :

Hydrogène..........	4,5
Gaz des marais.......	0,1

Comme on ne trouve dans le mélange total qu'une quantité inappréciable de gaz absorbables par le brome, on a donc pour la composition du mélange gazeux provenant de la décomposition du glycérylalcoolate de chaux :

Hydrogène	97,8
Gaz des marais	2,2
	100,0

En considérant les résultats obtenus et en remarquant que les produits du dédoublement sont, en majeure partie, formés de composés en $C^nH^{2n}O$, d'eau, d'acide carbonique et d'hydrogène, on peut, par une formule, rendre compte de cette décomposition totale, en laissant de côté les actions secondaires auxquelles on doit la production des composés, tels que le gaz des marais, qui s'y trouve en très petite quantité, et certains autres que nous rencontrerons dans les produits liquides.

En admettant que la réaction se fait tantôt entre 1 ou 2 ou 3... ou *n* molécules de glycérine, les formules suivantes rendent bien compte des produits que l'on obtient dans ce dédoublement :

$$C^3H^8O^3 = C^2H^4O + CO^2 + 4H,$$
$$2(C^3H^8O^3) = C^4H^8O + 2CO^2 + 6H + H^2O,$$
$$3(C^3H^8O^3) = C^6H^{12}O + 3CO^2 + 8H + 2H^2O,$$
$$\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots,$$
$$n(C^3H^8O^3) = C^{2n}H^{4n}O + n(CO^2) + 2(n+1)H + (n-1)H^2O.$$

Cette formule sert simplement à montrer le sens dans lequel se fait la décomposition, sans affirmer, bien entendu les proportions de chaque produit, chose toujours très difficile lorsqu'on soumet un corps aux actions pyrogénées, à cause des produits secondaires qui ne manquent jamais de se former et qui viennent troubler la netteté des résultats.

L'action de la chaleur ayant été étudiée sur chacun des nouveaux alcoolates que j'ai pu former, il est bon de grouper en un tableau les résultats obtenus, afin de montrer la loi que suit cette décomposition, lorsque l'on s'adresse aux divers alcools monoatomiques de la série grasse.

Décomposition par la chaleur des alcoolates provenant des alcools monoatomiques.

	ÉTHYLALCOOLATE de baryte.	PROPYLALCOOLATE de baryte.	BUTYLALCOOLATE de baryte.	AMYLALCOOLATE de baryte.
Gaz absorbé par Br..	46,0	23,5	16,5	12,0
Gaz des marais......	27,8	48,2	57,7	66,0
Hydrogène.........	26,2	28,3	25,8	22,0
	100,0	100,0	100,0	100,0
	ÉTHYLALCOOLATE de chaux.	**PROPYLALCOOLATE de chaux.**	**BUTYLALCOOLATE de chaux.**	**AMYLALCOOLATE de chaux.**
Acétones...........	"	"	"	"
Gaz absorbé par Br..	7,0	6,5	6,8	4,7
Gaz des marais......	13,6	15,0	16,2	14,1
Hydrogène.........	79,4	78,5	77,0	81,2
	100,0	100,0	100,0	100,0

Si l'on compare ces résultats, on remarque que, pour les alcoolates de chaux, la décomposition se fait en fournissant des produits semblables et toujours dans les mêmes rapports, quel que soit l'alcool dont ils dérivent.

Pour les alcoolates de baryte, il en est autrement et l'on voit que les gaz absorbables par le brome tendent à diminuer à mesure que la molécule de l'alcool dont ils dérivent est plus élevée, tandis que la quantité d'hydrogène protocarboné tend à augmenter, de façon que la somme des quantités respectives de ces deux gaz dans le volume ga-

zeux total est un nombre constant, comme on peut le remarquer ; ce qui revient à dire que, le volume d'hydrogène restant constant, les volumes de l'hydrogène protocarboné et des gaz absorbables par le brome varient en sens inverse.

On peut donc prévoir que, si l'on s'adresse aux alcoolates de baryte à molécule plus élevée, on obtiendra, comme produits du dédoublement, outre l'acide carbonique qui reste uni à la baryte, un mélange gazeux qui tendra à ne plus être composé que des deux gaz hydrogène et hydrogène protocarboné, dans les rapports de volume suivants, 26 d'hydrogène pour 74 d'hydrogène protocarboné.

SECONDE PARTIE.

ÉTUDE D'UN NOUVEL ALCOOL DE LA SÉRIE ALLYLIQUE.

Avant d'étudier cet alcool, découvert dans les produits liquides complexes provenant de la décomposition par la chaleur du glycérylalcoolate de chaux, je vais décrire ces produits, indiquer les principaux composés qui s'y rencontrent, et de cette manière pouvoir donner toutes les précautions nécessaires pour l'obtention de ce nouveau composé.

Produits liquides provenant de la décomposition par la chaleur du glycérylalcoolate de chaux. — Lorsque, après avoir totalement décomposé par la chaleur le glycérylalcoolate de chaux, on examine les produits liquides contenus dans les flacons condensateurs, on remarque deux couches bien distinctes qu'on sépare facilement par décantation ; les tubes en U placés à la suite de ces premiers flacons contiennent aussi une assez grande quantité d'un liquide très mobile et incolore.

Parmi ces composés très nombreux, il m'a été possible

d'en séparer quelques-uns à l'état de pureté et par conséquent de pouvoir les décrire.

De tous ces produits, le plus grand nombre est déjà connu et je ne les cite ici qu'à cause de leur mode d'obtention.

C'est au milieu de ces composés qu'il m'a été possible d'isoler un nouvel alcool incomplet, homologue supérieur de l'alcool allylique, nouveau terme à ajouter à cette série découverte par MM. Cahours et Hoffmann.

Les premiers flacons, comme je l'ai déjà dit, contiennent des liquides divisés en deux couches : la première en commençant par le bas est formée d'eau contenant une grande quantité de produits qui y sont miscibles ; la seconde, plus légère, comprend des produits non miscibles à l'eau et qui sont colorés en jaune.

Si l'on soumet à la distillation au bain-marie la partie aqueuse, il passe avant 100° une grande quantité de produits liquides ; on sature ensuite de carbonate de potasse sec la partie qui a résisté à cette distillation : il se rassemble alors à la surface une nouvelle couche que l'on peut séparer par décantation.

Les liquides recueillis dans les tubes en U refroidis, placés à la suite des premiers flacons, soumis à la distillation, ont passé en totalité avant 100° : c'étaient des composés qui avaient échappé à la condensation à cause du courant gazeux, mais qui étaient analogues à ceux trouvés dans l'eau du premier flacon ; ils ont donc été ajoutés à ces derniers.

Les produits légers non miscibles à l'eau qui avaient été décantés d'abord sont séchés sur du carbonate de potasse fondu (le chlorure de calcium n'ayant pu être employé à cet effet, à cause des combinaisons qu'il formait avec certains des composés faisant partie du liquide), puis soumis à la distillation.

Le fractionnement n'a pu être effectué dans ces condi-

tions, à cause des produits multiples qui se trouvent dans ce liquide.

Un moyen de séparation nous a pourtant permis d'isoler plusieurs composés à l'état de pureté parfaite et passant à température fixe.

Tous les produits liquides, sans exception, obtenus dans la décomposition par la chaleur du glycérylalcoolate de chaux ont été traités par une solution très concentrée de bisulfite de soude, pour séparer d'abord à l'état cristallisé les aldéhydes et les acétones, qui forment avec ce sel des combinaisons cristallisées insolubles dans sa solution concentrée.

Au bout d'un temps très court il s'est formé dans l'intérieur du liquide une masse de cristaux en aiguilles feutrées; cette première cristallisation, très abondante, a été recueillie sur un filtre, lavée à l'éther et conservée.

Plusieurs heures après, il s'était formé une nouvelle quantité de cristaux, qui ont été recueillis de même que les précédents, et ainsi de suite pendant plusieurs jours, jusqu'à ce que l'on ait été sûr qu'il ne s'en formait plus; on a chauffé en dernier lieu à une douce chaleur, et par refroidissement il s'est encore formé quelques cristaux qu'on a recueillis.

On a ensuite décanté la partie surnageante, qui ne s'était pas combinée, et, après avoir neutralisé le bisulfite par du carbonate de potasse, on a pu retirer encore une nouvelle couche d'un liquide qui avait aussi échappé à la combinaison, mais qui, contrairement au premier, était miscible à l'eau.

Les produits avaient été ainsi séparés en deux groupes :

1° Les composés à fonctions d'aldéhydes et d'acétones;

2° Les composés dont on ignorait la fonction.

Dans le premier groupe, on pouvait encore faire des séparations en traitant séparément les cristallisations successives qu'on avait recueillies.

En effet, les aldéhydes se combinent d'ordinaire plus facilement et plus vite que les acétones en général, qui quelquefois mettent un temps assez long à former leur combinaison cristallisée avec le bisulfite de soude, certaines mêmes ne se combinant pas. On peut donc admettre que les premières portions sont formées, en grande partie, de combinaisons avec les aldéhydes, tandis que les dernières de celles des acétones se forment avec le plus de difficulté.

Ce mode de séparation a très bien réussi, car les premières cristallisations traitées par une solution de carbonate de soude, pour régénérer, de la combinaison avec le bisulfite, l'aldéhyde ou l'acétone qui s'y trouvaient, ont donné un liquide passant avant 30° et formant avec l'ammoniaque une combinaison cristallisée d'aldéhyde ammoniaque; les gaz provenant de la décomposition du glycéryl-alcoolate avaient entraîné une très grande partie de ce produit, qui avait ainsi échappé à la condensation, mais que j'ai retrouvé combiné au brome contenu dans le flacon suivant.

L'analyse de ce liquide a fourni les nombres suivants :

Matière...........	0,316
Acide carbonique...	0,628
Eau	0,260

qui, réduits en centièmes et comparés à ceux exigés par la formule C^2H^4O, donnent :

	Trouvé.	Calculé.
Carbone.......	54,2	54,5
Hydrogène.....	9,04	9,09
Oxygène.......	36,76	36,41
	100,00	100,00

Ces chiffres, très rapprochés, et les caractères cités plus

haut, ne laissent pas de doute sur la similitude qui existe entre le liquide et l'aldéhyde.

Les autres cristallisations ont été traitées de la même manière, c'est-à-dire que les produits primitifs, combinés au bisulfite, ont été régénérés par le carbonate de soude et soumis ensuite à la distillation fractionnée. Le fractionnement de cette partie a été très pénible et ce n'est qu'au bout de plusieurs distillations dans un appareil à trois boules de MM. Le Bel et Henninger que j'ai pu séparer quatre liquides distillant à point fixe; le reste était formé de produits supérieurs, passant graduellement de 148° à 200°, desquels je n'ai pu séparer les divers composés constituant ce mélange; leur mode d'obtention au moyen du bisulfite de soude indique pourtant leur fonction aldéhydique ou acétonique.

Les quatre liquides obtenus par fractionnement passent aux températures suivantes :

Le premier..........	de 58° à 60°
Le deuxième.........	de 100 à 103
Le troisième....... ..	de 123 à 125
Le quatrième........	de 140 à 145

L'analyse du premier de ces produits, dont le point d'ébullition est situé à 58°-60°, a fourni les nombres suivants:

Matière...........	0,254
Acide carbonique. .	0,577
Eau..............	0,237

En réduisant ces nombres en centièmes et en les comparant à ceux exigés par la formule de l'acétone C^3H^6O, on remarque la concordance qui existe entre eux.

	Trouvé.	Calculé.
Carbone........	61,9	62,06
Hydrogène......	10,3	10,32
Oxygène........	27,8	27,62
	100,0	100,00

De plus, ce composé se combine au bisulfite de soude de même que l'acétone, et sous l'influence des agents oxydants (bichromate de potasse et acide sulfurique étendus) se transforme comme elle en acide formique et acide acétique.

Le deuxième produit, dont le point d'ébullition est situé à 100°-103°, soumis à l'analyse, a donné les nombres suivants :

Matière...........	0,231
Acide carbonique...	0,588
Eau..............	0,247

En réduisant en centièmes et calculant la formule d'après ces nombres, on trouve qu'elle correspond à $C^5H^{10}O$, qui est l'acétone propionique ou propione.

	Trouvé.	Calculé.
Carbone.........	69,4	69,7
Hydrogène.......	11,8	11,6
Oxygène.........	18,8	18,7
	100,0	100,0

On peut assimiler ce produit à cet acétone bouillant à 101°, en considérant les propriétés semblables dont jouissent ces deux corps de s'unir au bisulfite de soude et de donner, sous l'influence des agents oxydants, de l'acide acétique et de l'acide propionique.

Le troisième liquide, distillant à 123°-125°, a donné à l'analyse les nombres suivants :

Matière...........	0,311
Acide carbonique...	0,817
Eau..............	0,336

nombres qui, réduits en centièmes, assignent à ce composé la formule $C^6H^{12}O$.

	Trouvé.	Calculé.
Carbone	71,6	72,0
Hydrogène	11,9	12,0
Oxygène	16,5	16,0
	100,0	100,0

De plus, ses caractères et son point d'ébullition le rendent en tout semblable à ce composé acétonique, qui bout à 122°-124°.

Il ne m'a pas été possible de purifier suffisamment le quatrième liquide, bouillant à 140°-145°, pour que les résultats de plusieurs analyses fussent bien concordants, mais l'on peut assurer, malgré cela, par les caractères de ce produit et son point d'ébullition, que ce n'est autre chose que de la butyrone, acétone qui bout à 144°.

On voit, d'après l'étude de ces composés, en y joignant les produits supérieurs qui n'ont pu être séparés par fractionnement, mais qui s'étaient combinés au bisulfite de soude, qu'ils sont tous compris dans la formule $C^nH^{2n}O$, et à fonctions aldéhydique ou acétonique; le mode de séparation caractéristique à ces composés ne laissait d'avance aucun doute à cet égard.

Nous allons maintenant passer à l'étude des liquides non miscibles à l'eau, qui n'ont pas formé avec le bisulfite de soude de combinaisons cristallisées.

Ces composés, séchés sur du carbonate de potasse, ont été soumis à la distillation et, après plusieurs fractionnements, on a pu isoler deux liquides dont l'un bouillant à 130°-132° et l'autre à 205°-210°. Le premier soumis à l'analyse a donné les nombres suivants :

Matière	0,242
Acide carbonique ...	0,649
Eau	0,222

qui, réduits en centièmes, donnent :

Carbone	73,14
Hydrogène	10,18
Oxygène	16,68
	100,00

Ces nombres assignent à ce composé la formule $C^6H^{10}O$ de l'oxyde de mésityle, qui bout à 131° et que M. Fittig a obtenu par l'action de la chaux vive sur l'acétone [1]; j'ajouterai que les caractères physiques de ces deux corps sont absolument les mêmes, ce qui ne laisse pas de doute sur leur similitude.

Le deuxième liquide, bouillant à 205°-210°, a donné à l'analyse des nombres conduisant à la formule $C^9H^{14}O$ de la phorone et jouissant des mêmes propriétés que cette dernière.

Il n'est pas étonnant d'avoir trouvé ce dernier corps qui accompagne l'oxyde de mésityle dans les produits de la décomposition de l'acétone combinée à la chaux.

Ces deux composés peuvent être considérés, dans l'action de la chaleur sur le *glycérylalcoolate de chaux,* comme des produits secondaires, provenant de la décomposition ultérieure de l'acétone formée.

Il reste enfin à examiner les produits qui, miscibles à l'eau, ne s'étaient pas combinés avec le bisulfite de soude.

Parmi ces composés, une grande partie distille avant 100°, et il est facile d'en séparer deux portions passant à points fixes, la première à 66°-68°, la deuxième à 78°-79°.

En soumettant la première partie à l'analyse, les nombres trouvés assignent à ce corps la formule CH^4O de l'alcool méthylique, son point d'ébullition et ses caractères ne laissant aucun doute à cet égard.

Oxydé par le bichromate de potasse et l'acide sulfu-

---

(1) *Annalen der Chemie und Pharm.,* t. CX, p. 32.

rique étendu, il donne de l'acide formique; de plus on a formé son éther oxalique, facilement reconnaissable.

La deuxième partie passant à 78°-79°, soumise à l'analyse, a fourni les nombres correspondant à la formule C^2H^6O de l'alcool ordinaire.

Ce composé a été facilement défini par ses caractères particuliers.

Il est intéressant de retrouver ici, en partant de la glycérine, les deux premiers alcools monoatomiques de la série grasse.

J'ajouterai que, dans un travail récent, M. A. Fernbach ([1]) a trouvé ces deux alcools dans les produits de la décomposition de la glycérine par la soude.

Les derniers produits restants ont été soumis à la distillation; pendant qu'il passe une certaine quantité de liquides qu'il est impossible de fractionner, le thermomètre monte progressivement jusqu'à ce qu'il ait atteint la température de 137°, où il reste fixe pendant un certain temps; il reprend ensuite sa marche ascendante jusqu'à un nouveau point fixe situé à 170°-175°; il continue enfin à monter sans arrêt jusqu'à 220° environ.

Le liquide distillant à 137° ne jouissant pas des propriétés générales aux aldéhydes ou aux acétones, j'ai cherché à en établir sa fonction, que j'ai trouvée être alcoolique.

C'est cet alcool nouveau que je vais décrire.

Description d'un nouvel alcool incomplet $C^6H^{12}O$. — Après avoir rectifié plusieurs fois sur du carbonate de potasse fondu le liquide cité plus haut et avoir recueilli les portions passant exactement à 137°, on l'a soumis à l'analyse :

	I.	II.
Matière.........	0,251	0,301
Acide carbonique.	0,663	0,794
Eau............	0,275	0,329

([1]) *Bulletin de la Soc. chim.*, t. II, p. 146; 1880.

En réduisant ces nombres en centièmes, et calculant la formule correspondante, on trouve $C^6H^{12}O$.

	Trouvé.		
	I.	II.	Calculé.
Carbone	72,0	71,9	72
Hydrogène	12,1	12,1	12
Oxygène......	15,9	16,0	16
	100,0	100,0	100,0

Propriétés physiques. — Liquide très mobile, incolore, mais prenant avec le temps une légère coloration jaune, d'une odeur vive et pénétrante, rappelant à la fois celle de l'alcool allylique et de la menthe poivrée; sa saveur est brûlante. Il brûle à l'air avec une flamme éclairante. Il est miscible dans 15 parties d'eau à la température de 10°, soluble en toutes proportions dans l'alcool et l'éther. Il bout à la température de 137° à la pression de 765. Sa densité a été trouvée 0,891 à la température de 10° centigrades.

Densité de vapeurs. — Déterminée par la méthode de M. Dumas; on a trouvé :

V, capacité du ballon en centimètres cubes	230
H, pression barométrique au moment de l'expérience	764°
t, température des pesées	12°
T, température de la vapeur	190°
P, l'excès de poids du ballon rempli de vapeur...	0,323
p, poids de l'air sec contenu dans le ballon, donné par la formule $\frac{V(1+Kt)\,0^o,0012932.H}{(1+0^o,00367.t)\,760}$	0,28635
K, poids d'un volume d'air égal à celui de la vapeur dans les mêmes circonstances, donné par la formule $\frac{V(1+KT)\,0,0012932.H}{(1+0,00367)T.760}$	0,176686
P + *p*, poids de la vapeur seule..............	0,60935

On a enfin pour la densité :

$$\frac{P+p}{K} = d_v \ldots\ldots\ldots \quad 3,44$$

La théorie exigerait... 3,46

Propriétés chimiques. — Soumis à l'action de l'hydrogène naissant, fourni par l'amalgame de sodium, il ne subit pas de modifications, même au bout d'un temps très long.

Action du sodium. — Ce métal s'unit directement à cet alcool, avec dégagement d'hydrogène, pour former une combinaison qui se présente sous l'aspect d'une masse jaune transparente et gélatineuse. La réaction s'opère tranquillement à froid, mais à chaud elle est trop vive pour pouvoir être ménagée et se produit en donnant lieu à une petite explosion qui projette la matière.

Soumis à l'analyse, ce composé a donné les résultats suivants [1] :

Pour le carbone et l'hydrogène.

Matière...........	0,351
Acide carbonique...	0,755
Eau..............	0,289

Pour le sodium.

Matière...........	0,601
Sulfate de soude....	0,359

En réduisant ces nombres en centièmes, on trouve pour le carbone, l'hydrogène et le sodium :

---

[1] Avant d'effectuer l'analyse de ce composé, il faut prendre de grandes précautions pour le débarrasser de l'excès d'alcool non combiné qu'il contient. Il arrive un moment où le sodium ne réagit plus, se trouvant pris dans le produit gélatineux déjà formé. Pour obtenir ce corps suffisamment pur pour être soumis à l'analyse, il est utile de l'étendre sur une brique en terre dégourdie : l'alcool est absorbé et il reste à l'état d'une gelée dure que l'on sèche encore dans le vide.

	Trouvé.	Calculé.
Carbone	58,66	59,00
Hydrogène	9,14	9,01
Sodium.......	19,18	18,83
Oxygène	13,02	13,16
	100,00	100,00

Ces chiffres assignent à ce composé la formule $C^6H^{11}NaO$.

Ce corps, soumis à la distillation, se décompose en donnant un produit huileux d'une odeur très aromatique et brunissant rapidement à l'air.

Action de potassium. — Ce métal forme, dans les mêmes conditions que les précédents, un composé $C^6H^{11}KO$ en tout semblable au composé sodé étudié plus haut; comme lui, il se présente sous la forme d'un produit jaune gélatineux.

Action du chlore. — Lorsqu'on fait passer un courant de chlore sec dans l'alcool suffisamment refroidi pour éviter un trop grand échauffement, on voit le gaz très rapidement absorbé sans qu'il y ait les moindres traces d'acide chlorhydrique formé; si l'on arrête l'opération au moment où l'on voit apparaître les premières vapeurs de ce gaz, on obtient un produit correspondant à la formule $C^6H^{12}O, Cl^2$, établie par les analyses suivantes; on a :

Pour le carbone et l'hydrogène.

Matière	0,320
Acide carbonique...	0,491
Eau..............	0,203

Pour le chlore.

Matière...........	0,522
Chlorure d'argent...	0,867

En réduisant les nombres en centièmes et en les comparant à ceux exigés par la formule citée plus haut, on a :

	Trouvé.	Calculé.
Carbone........	41,84	42,10
Hydrogène	7,15	7,02
Chlore.........	41,05	41,50
Oxygène.......	9,96	9,38
	100,00	100,00

Liquide huileux, presque incolore quand il vient d'être distillé, mais devenant un peu brun avec le temps, son odeur est pénétrante, il brûle à l'air avec une flamme éclairante bordée de vert; très peu miscible à l'eau, il est soluble en toutes proportions dans l'alcool et l'éther. Son point d'ébullition est situé entre 205° et 210°. Sa densité a été trouvée 1,4 à 12° C.

Ce composé une fois formé, si l'on continue l'action du chlore, on voit se dégager abondamment de l'acide chlorhydrique, et il se forme des produits substitués multiples, qu'il ne m'a pas été possible de séparer par fractionnement.

Soumis à l'action d'une solution concentrée de potasse en tubes scellés, à la température de 100° pendant douze heures, ce composé chloré cède une molécule d'acide chlorhydrique pour donner le corps $C^6H^{11}OCl$.

C'est un liquide bouillant à 185°-187°, d'une odeur très agréable, brûlant à l'air avec une flamme éclairante bordée de vert, plus lourd que l'eau à laquelle il n'est presque pas miscible, mais il est soluble en grandes proportions dans l'alcool et l'éther.

L'acide sulfurique attaque violemment ce corps sans qu'il paraisse se dégager la moindre trace d'acide chlorhydrique.

Action du brome. — Dans l'alcool parfaitement refroidi, on laisse tomber petit à petit du brome qui se combine avec énergie; on cesse d'en ajouter dès que l'on s'aperçoit de la formation des moindres traces d'acide bromhydrique:

on a alors le produit d'addition donné par la formule $C^6H^{12}O,Br^2$, établie par les analyses suivantes,

Pour le carbone et l'hydrogène.

Matière.............	0,253
Acide carbonique....	0,255
Eau................	0,100

nombres qui, réduits en centièmes, donnent pour le carbone 27,48 et pour l'hydrogène 4,39.

Dosage du brome.

Matière.............	0,410
Bromure d'argent	0,601

En réduisant en centièmes, on a pour le brome 62,37.

Si l'on compare ces nombres à ceux exigés par la théorie, on voit qu'ils correspondent à la formule précédemment indiquée.

	Trouvé.	Calculé.
Carbone........	27,48	27,68
Hydrogène	4,39	4,61
Brome........	62,37	61,50
Oxygène	5,76	6,21

Le composé correspondant à cette formule $C^6H^{12}OBr^2$ est un liquide huileux, d'une odeur vive et repoussante, incolore quand il vient d'être préparé, mais brunissant rapidement à la lumière après un certain temps. Plus lourd que l'eau, dans laquelle il est insoluble, il est au contraire très soluble dans l'alcool et l'éther. Son point d'ébullition est fixé à 252°-255° et sa densité à 1,99 à 15° C.

Traité par la potasse à 100° en tube scellé, il se comporte comme le chlorure et abandonne une molécule d'acide bromhydrique pour fournir le composé $C^6H^{11}O\,Br$.

ÉTHERS DE L'ALCOOL $C^6H^{12}O$.

Éther chlorhydrique ($C^6H^{11}Cl$). — Pour préparer cet éther le meilleur moyen est de faire tomber goutte à goutte, dans du trichlorure de phosphore préalablement refroidi, l'alcool dont on doit ajouter un léger excès afin d'être sûr que la réaction est complète, car sans cela, les points d'ébullition du trichlorure et de l'éther étant très voisins, on ne pourrait que difficilement le séparer par fractionnement.

L'analyse élémentaire a fourni pour ce corps des nombres qui lui assignent la formule $C^6H^{11}Cl$.

Pour le carbone et l'hydrogène.

Matière..................	0,201
Acide carbonique.........	0,513
Eau......................	0,170

Pour le chlore.

Matière..................	0,323
Chlorure d'argent.........	0,385

En réduisant ces nombres en centièmes, on voit, en les comparant, qu'ils correspondent à ceux calculés par la formule précédemment donnée.

	Trouvé.	Calculé.
Carbone..........	60,96	60,76
Hydrogène.......	9,40	9,28
Chlore...........	29,40	29,96
	99,76	100,00

Le chlorure est un liquide incolore, huileux, plus léger que l'eau, d'une saveur brûlante; son odeur est éthérée et pénétrante sentie en grande quantité, mais très agréable lorsqu'une petite quantité de ce liquide est diluée dans de l'eau. Il bout à 70°-71°. Presque totalement insoluble dans

l'eau, il est soluble en toutes proportions dans l'alcool et l'éther.

Éther bromhydrique ($C^6H^{11}Br$). — Pour préparer cet éther on mélange dans une cornue du bromure de potassium finement pulvérisé et l'alcool, on laisse ensuite tomber goutte à goutte de l'acide sulfurique étendu de son volume d'eau; on maintient le mélange à une douce chaleur pendant quelques heures et on distille.

Le produit, séché sur le chlorure de calcium et rectifié, a été soumis à l'analyse, qui a fourni les nombres suivants:

Pour le carbone et l'hydrogène.

Matière	0,313
Acide carbonique	0,504
Eau	0,181

Pour le brome.

Matière	0,355
Bromure d'argent	0,319

En réduisant ces nombres en centièmes et en les comparant aux nombres théoriques, on voit qu'ils correspondent à la formule indiquée $C^5H^{11}Br$.

	Trouvé.	Calculé.
Carbone	43,91	44,17
Hydrogène	6,43	6,75
Brome	50,22	49,08

C'est un liquide incolore, mais brunissant avec le temps, plus lourd que l'eau, d'une odeur piquante; presque complètement insoluble dans l'eau, il est soluble en toutes proportions dans l'alcool et l'éther; il bout à 99°-100°; sa densité a été trouvée 1,35 à 12°.

Comme l'iodure que je vais décrire, il fait facilement la double décomposition avec les sels d'argent.

Éther iodhydrique ($C^6H^{11}I$). — Cet éther s'obtient facilement au moyen de l'iodure de phosphore PhI^3.

On place ce composé dans une cornue dont la tubulure est munie d'un entonnoir à robinet au moyen duquel on fait tomber goutte à goutte l'alcool, en évitant d'en laisser couler une trop grande quantité à la fois, car la réaction est vive et doit être ménagée; en distillant, on obtient l'éther $C^6H^{11}I$, d'après la réaction

$$3(C^6H^{12}O) + PhI^3 = 3C^6H^{11}I + PhO^3H^3.$$

L'analyse élémentaire de ce composé a donné les résultats suivants:

Pour le carbone et l'hydrogène.

	I.	II.
Matière..........	0,208	0,282
Acide carbonique..	0,260	0,354
Eau............	0,098	0,138

Dosage de l'iode.

Matière................	0,831
Iodure d'argent........	0,921
Iode..................	0,496

En réduisant ces nombres en centièmes, on voit qu'ils correspondent à la formule calculée $C^6H^{11}I$.

	Trouvé.		
	I.	II.	Calculé.
Carbone............	34,1	34,2	34,31
Hydrogène.........	5,2	5,4	5,24
Iode...............	59,7	»	60,45

Cet éther se présente sous la forme d'un liquide très mobile, incolore lorsqu'il vient d'être distillé, mais brunissant assez rapidement sous l'action de la lumière. Non miscible à l'eau, il est soluble en toutes proportions dans l'alcool et l'éther; son odeur est piquante et nauséabonde; il bout à la température de 130°-132°. Sa densité a été trouvée 1,92 à 10° C.

Cet éther, comme on le verra dans la suite de ce travail, jouit de la propriété de faire facilement la double décomposition, et par cela même est très commode pour effectuer la formation des autres éthers.

Il m'a été, jusqu'ici, impossible d'obtenir à l'état de pureté le tribromure $C^6H^{11}BrBr^2$, le trichlorure $C^6H^{11}ClCl^2$, le triiodure $C^6H^{11}I, I^2$, correspondant aux composés semblables dérivant de l'alcool allylique, et, quoique je sois assuré de l'existence de ces corps, je n'en ai eu que de trop faibles quantités pour pouvoir les décrire.

Par un moyen très simple j'ai pu obtenir très facilement le chlorobibromure $C^6H^{11}ClBr^2$.

On dissout l'éther chlorhydrique $C^6H^{11}Cl$ dans du perchlorure de carbone et on ajoute par petites portions du brome jusqu'à ce qu'il ne soit plus absorbé, ce dont on est averti par la coloration persistante du liquide.

C'est un liquide très huileux, brunissant à l'air, ne se solidifiant pas encore dans un mélange de glace et de sel, d'une odeur vive et pénétrante; il bout à 218°-220°. Il est plus lourd que l'eau, dans laquelle il est presque complètement insoluble, tandis qu'il est soluble en toutes proportions dans l'alcool et dans l'éther.

Éther sulfhydrique $(C^6H^{11})^2S$. — On obtient cet éther en faisant tomber goutte à goutte l'iodure ($C^6H^{11}I$) dans une dissolution alcoolique très concentrée de monosulfure de potassium; on recueille le sulfure formé soit par distillation, soit en ajoutant à la solution alcoolique une grande quantité d'eau; il se sépare alors en une huile qui vient nager à la surface. L'analyse de ce liquide séché et rectifié a donné les résultats suivants :

Pour le carbone et l'hydrogène.

Matière	0,227
Acide carbonique	0,600
Eau	0,229

Pour le dosage du soufre.

Matière	0,511
Sulfate de baryte	0,607

En réduisant ces nombres en centièmes et en les comparant à ceux exigés par la formule $C^{12}H^{22}S$, on a :

	Calculé.	Trouvé.
Carbone	72,72	72,1
Hydrogène	11,11	11,2
Soufre	16,17	16,9

C'est un liquide huileux, plus léger que l'eau, d'une odeur repoussante et nauséabonde, incolore quand il vient d'être distillé, mais jaunissant un peu avec le temps; son point d'ébullition est situé entre 168° et 170°. Il est très peu soluble dans l'eau, mais très soluble dans l'alcool et l'éther.

L'acide sulfurique concentré le colore en rouge marron, mais le sulfure n'est nullement attaqué et il se sépare de nouveau par adjonction d'une grande quantité d'eau.

Cet éther sulfhydrique ne précipite pas les solutions aqueuses ou alcooliques d'acétate de plomb.

Éther acétique $C^6H^{11}C^2H^3O^2$. — En faisant réagir avec précaution l'iodure ($C^6H^{11}I$) sur l'acétate d'argent, on obtient par distillation un liquide passant entre 140° et 150°. Après plusieurs rectifications et en prenant les portions du liquide passant à 144°-145°, on a l'éther correspondant à la formule $C^8H^{14}O^2$.

On peut encore obtenir cet éther en faisant agir directement sur l'alcool le chlorure d'acétyle : seulement cette méthode donne des résultats moins bons que la précédente, à cause de certains produits qui se forment en même temps et qui sont dus à l'action ultérieure de l'acide chlorhydrique mis en liberté par la réaction.

L'analyse de ce produit a donné les nombres suivants :

	I.	II.
Matière	0,222	0,230
Acide carbonique	0,547	0,567
Eau	0,199	0,203

En réduisant ces nombres en centièmes, on voit, en les comparant à ceux indiqués par la théorie, qu'ils correspondent à la formule écrite précédemment.

	Trouvé.		
	I.	II.	Calculé.
Carbone	67,20	67,30	67,60
Hydrogène	9,95	9,79	9,85
Oxygène	22,85	22,91	22,55
	100,00	100,00	100,00

C'est un liquide incolore, plus léger que l'eau, doué d'une odeur éthérée agréable; il bout à 145°; miscible en très petite quantité à l'eau, il est infiniment soluble dans l'alcool et l'éther.

Éther benzoïque $C^6H^{11}C^7H^5O^2$. — On prépare cet éther en faisant agir l'éther iodhydrique $C^6H^{11}I$ sur le benzoate d'argent. Par distillation, on obtient une huile jaune qui ne tarde pas, par le refroidissement, à se prendre en une masse de petits cristaux prismatiques jaunes qui finissent par brunir un peu avec le temps.

On peut aussi obtenir cet éther au moyen du chlorure de benzoyle et de l'alcool.

Soumis à l'analyse, ce composé a fourni les nombres suivants :

Matière	0,211
Acide carbonique	0,590
Eau	0,148

En réduisant ces nombres en centièmes, on voit qu'ils

correspondent à ceux exigés par la théorie, pour la formule $C^{13}H^{16}O^{2}$.

	Trouvé.	Calculé.
Carbone	76,2	76,47
Hydrogène	7,7	7,84
Oxygène	16,1	15,69
	100,0	100,00

Cet éther se présente sous la forme de cristaux prismatiques jaunes, insolubles dans l'eau, mais très solubles dans l'alcool et l'éther, d'une odeur agréable rappelant celle des éthers benzoïques de la série grasse. Son point de fusion est situé à 105°; il bout à 275°-280°.

Éther proprement dit [$(C^{6}H^{11})^{2}O$]. — On obtient facilement cet éther en faisant réagir l'éther iodhydrique ($C^{6}H^{11}I$) sur l'oxyde de mercure. On peut encore le préparer en chauffant en tubes scellés, à la température de 100°, pendant une heure environ, un mélange de l'éther iodhydrique et du composé sodé $C^{6}H^{11}NaO$. Il se forme de l'iodure de sodium et l'éther $(C^{6}H^{11})^{2}O$.

Les nombres obtenus par l'analyse de ce composé sont les suivants :

Matière	0,303
Acide carbonique	0,819
Eau	0,334

En réduisant ces chiffres en centièmes, on voit, en les comparant à ceux exigés par la théorie, qu'ils correspondent à la formule de l'éther $C^{12}H^{22}O$.

	Trouvé.	Calculé.
Carbone	78,21	78,78
Hydrogène	12,23	12,08
Oxygène	9,56	9,14
	100,00	100,00

C'est un liquide presque incolore, devenant un peu jaune

avec le temps, très mobile, plus léger que l'eau, à laquelle il n'est pas miscible; soluble, au contraire, dans l'alcool et l'éther, d'une odeur pénétrante, se rapprochant de celle du raifort, brûlant à l'air avec une flamme éclairante. Il bout à 116°-118°.

Acide sulfoconjugué. — Lorsqu'on fait agir l'alcool $C^6H^{12}O$ sur l'acide sulfurique, il s'y dissout en donnant une coloration rouge pourpre.

Au bout de quarante-huit heures environ, si l'on a eu soin de maintenir le mélange à une douce chaleur, la combinaison est effectuée, et, traité par l'eau, il s'y dissout en totalité.

On neutralise la liqueur par le carbonate de baryte, et, après ébullition, on obtient par filtration un sel de baryte soluble dans l'eau, qui correspond à la formule

$$(C^6H^{11}SO^4)^2Ba.$$

Ce sel, d'une coloration jaune rougeâtre, est très soluble dans l'eau bouillante, d'où il se dépose par refroidissement lorsque la solution est suffisamment concentrée en feuillets mats d'une cristallisation confuse.

Produits d'oxydation. — En traitant l'alcool dans un réfrigérant à reflux, par un mélange de 3 parties de bichromate de potasse, 4 parties d'eau et 1 partie d'acide sulfurique, on remarque, au bout d'un certain temps, une odeur d'acroléine; mais la production de cette aldéhyde doit être en très faible proportion, car il ne m'a pas été possible d'en isoler les plus légères traces.

Quand on arrête la réaction, on voit surnager à la surface du liquide une très petite quantité d'une huile plus légère que l'eau, douée d'une odeur aromatique agréable.

Vu la faible production de ce composé dans l'oxydation de l'alcool, il ne m'a pas été possible d'en effectuer l'analyse, mais j'ai pu faire avec ce corps quelques réactions caractéristiques qui lui assignent la fonction aldéhydique; par

exemple, j'ai formé la combinaison cristallisée avec le bisulfite de soude.

Le composé le plus important qui se forme par l'oxydation de l'alcool est un acide que l'on peut facilement séparer, grâce à son entraînement par l'eau à l'ébullition.

L'analyse de ce produit a donné les nombres suivants :

Matière..........	0,229
Acide carbonique..	0,524
Eau.......... ...	0,180

En réduisant ces nombres en centièmes, on voit qu'ils correspondent presque théoriquement à la formule $C^6H^{10}O^2$:

	Trouvé.	Calculé.
Carbone....... ...	62,44	62,60
Hydrogène....... .	8,73	8,69
Oxygène.....	28,83	28,71
	100,00	100,00

Cet acide se présente sous la forme d'un liquide incolore doué d'une odeur semblable à celle de l'acide butyrique, formant des sels incristallisables, très solubles dans l'eau pour la plupart.

Le sel de baryte est transparent et gommeux; on n'a jamais pu l'obtenir cristallisé.

Les sels de potasse et de soude ne précipitent pas les solutions métalliques étendues, mais produisent un précipité dans les solutions un peu concentrées des sels d'argent et de plomb.

Traité par la potasse en fusion, cet acide se dédouble en acide acétique et acide butyrique; ce caractère range cet acide dans la série acrylique. De plus, l'analogie des réactions et ses caractères physiques font voir qu'il n'est autre que l'acide pyrotérébique $C^6 H^{10} O^2$.

Je ferai remarquer, en terminant, combien les composés provenant de l'action de la chaleur sur le *glycéry lalcoolate de chaux* sont nombreux et intéressants.

En effet, outre cet alcool incomplet que je viens de décrire, on y rencontre toute la série des corps obtenus par la distillation sèche des sels des acides gras; de plus, la phorone obtenue par M. Fremy dans l'action de la chaux sur le glucose, ainsi que dans la distillation sèche du camphorate de calcium, et enfin outre l'oxyde de mésityle qui accompagne souvent la phorone, on trouve dans les produits de cette décomposition les alcools saturés de la série grasse, tels que l'alcool méthylique et l'alcool éthylique.

RÉSUMÉ.

Dans ce travail, j'ai étudié le mode de formation des alcoolates de baryte et de chaux.

J'ai indiqué une méthode générale de préparation qui m'a permis d'en obtenir un grand nombre.

J'ai étudié ensuite l'action de la chaleur sur ces combinaisons et montré la loi que suivent ces décompositions.

J'ai enfin décrit un nouvel alcool incomplet, homologue supérieur de l'alcool allylique, que j'ai pu séparer des produits multiples fournis par la décomposition du *glycéryl-alcoolate de chaux* par la chaleur.

SUR LE TRANSPORT ÉLECTRIQUE DE L'ÉNERGIE;

Par M. Maurice LÉVY.

1. *But de l'opération du transport de l'énergie.* — Le but de l'opération est celui-ci :

On dispose en un certain lieu A d'une source permanente d'énergie sous forme quelconque (travail mécanique, chimique ou calorifique); on voudrait l'utiliser sous la même forme ou sous une forme différente, en un autre lieu B placé à une distance quelconque de A.

2. *Equations fondamentales du problème.* — Supposons d'abord les deux points A et B reliés par un circuit simple ou unifilaire.

On placera, au point A, un appareil [1] propre à produire un courant en consommant l'énergie dont on dispose. Ce sera une machine magnéto ou dynamo-électrique si l'énergie dont on dispose est mécanique, une pile si l'énergie est chimique, etc.

En B, on placera, au contraire, un appareil propre à recevoir le courant et à en transformer l'énergie, de manière à lui donner la forme que l'on désire obtenir. Ce sera un moteur électrique, un appareil à galvanoplastie, des appareils à lumière, etc., suivant la nature de l'énergie qu'il s'agit de produire.

Soit T_m le travail fourni, par seconde, à l'appareil générateur du courant, et que nous appellerons *travail moteur;* soit T_u le travail produit par seconde par l'appareil récepteur et que nous appellerons le *travail utile.*

Par cela seul que l'appareil A reçoit de l'énergie, il devient le siège d'une force électromotrice telle, qu'elle reproduise exactement dans le circuit la quantité d'énergie reçue du dehors par l'appareil. Or, d'après la loi de Joule, si l'on désigne par E cette force électromotrice et par I l'intensité du courant, supposé constant, qu'elle fera naître, son travail par seconde sera EI; tel est donc aussi le travail moteur reçu par l'appareil A; d'où la relation

$$T_m = EI. \tag{1}$$

L'appareil B, par cela seul qu'il produit un travail extérieur T_u, devient le siège d'une force électromotrice E', dirigée de façon à diminuer l'énergie du circuit de tout le

[1] Rien n'est changé dans ce qui suit s'il y a plusieurs appareils de même nature ou de natures différentes. Nous en supposons un, pour abréger le langage.

travail produit au dehors. Il faut donc que cette force soit dirigée en sens contraire du courant. La quantité d'énergie qu'elle enlèvera au circuit sera E'I; tel sera donc aussi le travail produit par l'appareil et on aura

(2) $$T_u = E'I.$$

D'ailleurs, le régime permanent étant supposé établi, le théorème des forces vives nous apprend que le travail moteur se compose du travail utile plus le travail perdu à échauffer le circuit. Or, si S est la résistance totale du circuit, se composant de la somme des résistances des appareils générateur et récepteur et du circuit extérieur, ce dernier travail est, d'après la loi de Joule, SI^2. Donc

(3) $$T_m - T_u = SI^2.$$

Les trois équations très simples (1), (2), (3) sont les seules dont nous aurons besoin. Elles permettent, comme nous l'avons déjà montré dans nos Communications présentées aux séances des 7, 14 et 21 novembre 1881 de l'Académie des Sciences, d'étudier toutes les circonstances importantes du problème du transport de l'énergie, *quelle que soit la forme de l'énergie* et *quelle que soit la nature des appareils ou machines employés pour réaliser l'opération.*

Elles ne contiennent, en effet, en tout, que six quantités, à savoir :

T_m, T_u,
E, E',
I, S,

Si donc on en connaît trois, on pourra trouver les trois autres.

Supposons qu'on se donne la résistance S du circuit, le travail utile T_u qu'on désire obtenir et enfin la force électromotrice E de la machine génératrice qu'on emploie. Les trois inconnues sont alors : 1° le travail moteur T_m qu'il faut

dépenser, ou, si l'on veut, le rapport $\frac{T_u}{T_m}$ du travail obtenu en B au travail dépensé en A, c'est-à-dire le rendement; 2° l'intensité I du courant; 3° la force électromotrice E, qui naîtra en B.

La résolution des équations donne facilement

$$(4)\quad \begin{cases} I = \dfrac{E \pm \sqrt{E^2 - 4ST_u}}{2S}, \\ E' = \dfrac{E \mp \sqrt{E^2 - 4ST_u}}{2}, \\ \dfrac{T_u}{T_m} = \dfrac{1}{2} \mp \sqrt{1 - \dfrac{4ST_u}{E^2}}. \end{cases}$$

3. *Conditions de possibilité de l'opération.* — Pour que l'opération soit possible, c'est-à-dire pour que le courant puisse exister, il faut que I soit réel, ce qui exige que

$$S < \frac{E^2}{4T_u}.$$

Ainsi la plus grande résistance S à travers laquelle on peut transmettre une quantité donnée d'énergie T_u moyennant des machines de force électromotrice E est

$$S = \frac{E^2}{4T_u}.$$

Elle croît comme le carré de la force électromotrice des machines électriques employées; mais cette force électromotrice elle-même ne peut pas croître indéfiniment, parce qu'au delà d'une certaine limite on ne pourrait plus isoler le circuit. Soit E_0 cette limite.

La valeur maxima correspondante de S est

$$S = \frac{E_0^2}{4T_u}.$$

De là cette conclusion : *il existe, pour la résistance à*

travers laquelle on peut transmettre une quantité donnée T_u *d'énergie, une limite qu'on ne peut pas franchir, quelque grande que soit la force mécanique dont on dispose, quelque puissantes que soient les machines électriques mises en œuvre.*

Passé cette limite, la puissance des machines produit, non pas un courant, ni, par suite, le fonctionnement des appareils récepteurs, mais uniquement des décharges disruptives, exactement comme il existe pour la puissance de traction d'une locomotive une limite qui ne dépend que de son poids et non de la puissance de la machine à vapeur qu'elle porte et passé laquelle la force de la vapeur ne produit que le *patinage* des roues et non la marche du convoi.

Supposons donc qu'on adopte, pour la force électromotrice des machines qui engendrent le courant, une valeur E plus petite ou au plus égale à E_0. Alors l'opération sera possible, pourvu que

$$S < \frac{E^2}{4T_u} \quad \text{ou} \quad S = \frac{E^2}{4T_u}.$$

Si l'on prend $S = \frac{E^2}{4T_u}$, les équations ci-dessus donnent

$$I = \frac{E}{2S},$$

et pour le rendement

$$\frac{T_u}{T_m} = \frac{1}{2}.$$

Si l'on prend $S < \frac{E^2}{4T_u}$, alors on a deux solutions, réaliables l'une et l'autre. Si l'on réalise celle qui répond au signe supérieur, on a

$$I > \frac{E}{2S},$$

et pour le rendement

$$\frac{T_u}{T_m} < \frac{1}{2}.$$

Si l'on réalise la solution fournie par les signes inférieurs, il faut renverser ces inégalités. Donc, suivant qu'on réalisera la première ou la seconde, on aura un fort courant avec un faible rendement, ou l'inverse.

Dans ce qui va suivre, c'est au point de vue du meilleur rendement que nous nous placerons; nous prendrons donc la seconde solution, soit

$$(5)\quad \begin{cases} I = \dfrac{E - \sqrt{E^2 - 4ST_u}}{2S}, \\[2ex] E' = \dfrac{E + \sqrt{E^2 - 4ST_u}}{2}, \end{cases}$$

$$(6)\quad \frac{T_u}{T_m} = \frac{E'}{E} = \frac{1 + \sqrt{1 - \dfrac{4ST_u}{E^2}}}{2}.$$

De cette formule, on tire, à simple vue, des conséquences importantes.

4. *Sur un paradoxe relatif au rendement.* — On voit d'abord que le rendement n'est pas indépendant de la quantité d'énergie T_u à transmettre. Il devient, toutes choses égales, d'autant plus petit que cette quantité est plus grande.

Ainsi, *quand on parle du rendement dans l'opération du transport électrique, il est indispensable de spécifier à quelle quantité d'énergie transmise il se rapporte.* Si l'on a 20 chevaux à transporter, on obtiendra, toutes choses égales d'ailleurs, un rendement plus faible que si l'on n'en a que 10.

C'est par défaut d'indication sur ce point qu'une remarque très juste, faite par M. Marcel Deprez, aux *Comptes*

rendus de l'Académie des Sciences du 15 mars 1880 (page 591) a été diversement interprétée.

Après avoir retrouvé l'expression connue $\frac{E'}{E}$ du rendement, M. Marcel Deprez s'exprime ainsi : « Expression remarquable, qui est indépendante de la résistance du circuit extérieur. Ce fait peut sembler extraordinaire au premier abord et même contradictoire à certaines expériences, dans lesquelles on ne s'est peut-être pas préoccupé suffisamment de réaliser les conditions du maximum de rendement. Pour le rendre moins paradoxal, il suffit de rappeler que, lorsqu'un courant est employé à produire de l'énergie sous une autre forme que le travail mécanique, par exemple la décomposition de l'eau dans un voltamètre, le nombre d'équivalents d'eau décomposés est toujours égal au nombre d'équivalents de zinc dissous dans chacun des éléments de la pile, quelle que soit la longueur du circuit extérieur qui, d'ailleurs, n'a plus d'influence sur le nombre des éléments nécessaires pour opérer cette décomposition. Il y a donc là un fait expérimental bien constaté, dans lequel le rendement économique n'est pas influencé par le circuit extérieur. »

Il est très exact, comme le dit M. Marcel Deprez, que, quelle que soit la résistance interposée entre la pile et le voltamètre, à une quantité donnée de zinc brûlé répondra toujours la même quantité d'eau décomposée. Seulement, il arrive que, si la résistance du circuit devient 10 fois plus grande, les actions chimiques s'effectuent 10 fois plus lentement ; la quantité d'eau décomposée *dans un temps donné*, en une seconde par exemple, c'est-à-dire la quantité d'énergie T_u transmise, deviendra 10 fois plus petite ; mais, comme la quantité de zinc brûlée dans le même temps devient aussi 10 fois plus petite, le rendement reste le même.

Ainsi cette expérience de Faraday prouve ceci : on conserve le rendement, quelle que soit la distance du transport, *pourvu que la quantité d'énergie à transmettre varie en raison inverse de la résistance.*

La proposition énoncée ainsi, on voit qu'elle est une conséquence immédiate de notre formule (6) du rendement. En effet, la force électromotrice E de la pile étant constante, le rendement ne dépend que du produit ST_u de la résistance par la quantité d'énergie transmise. Donc il ne changera pas si la résistance croît, pourvu que le travail à produire T_u décroisse dans le même rapport.

Mais on voit en même temps que cette proposition ne peut pas être appliquée industriellement.

Supposons, en effet, qu'on possède une installation électrique transmettant 10 chevaux à 1^{km} ; on voudrait, sans rien perdre sur le rendement, transmettre à 20^{km}, ou plus exactement à travers une résistance vingt fois plus grande. La loi en question nous apprend qu'on le peut, pourvu qu'au lieu de transmettre les 10 chevaux on ne transmette plus que $\frac{10}{20} = \frac{1}{2}$ cheval. Mais comme ce n'est pas $\frac{1}{2}$ cheval, mais 10 chevaux qu'on aurait besoin de transmettre, on voit qu'on n'a pas résolu la difficulté.

5. *Sur la force électromotrice disponible.* — Il résulte encore de la formule (6) que le rendement, pour un travail et une résistance donnés, est d'autant plus grand que la force électromotrice E de la machine est plus grande. Donc la première chose qu'ait à faire un ingénieur chargé d'installer une transmission électrique, c'est de rechercher expérimentalement quelle est la plus grande valeur qu'il pourra adopter pour la force électromotrice E sans compromettre les isolements ; c'est là ce qu'on pourrait appeler *la force électromotrice disponible.* Elle dépend : 1° de la nature et des dimensions des isolants des fils enroulés sur les diverses machines génératrices ou réceptrices ; 2° de la qualité des isolants qui surmontent les supports du circuit

extérieur s'il est aérien, par conséquent des altérations que subit la conductibilité de ces supports, celle des fils et celle de l'air, par les circonstances climatériques.

Cette limite est ainsi commandée et constitue la première donnée à demander à l'expérience, si l'on veut réaliser une transmission électrique de quelque importance.

Une fois la force électromotrice *disponible* trouvée, il faut l'adopter. Ne pas l'utiliser en entier, ce serait commettre, au point de vue du rendement, la même faute que celle qui consisterait, ayant une chaudière timbrée à 10^{atm}, à ne l'utiliser jamais que pour deux ou trois.

6. *Sur la possibilité d'employer des types de machines applicables à toutes transmissions grandes ou petites.* — Une première conséquence importante de cette remarque est celle-ci : puisque la force électromotrice maxima qu'on peut employer en un même lieu est à peu près commandée et qu'il y a intérêt, au point de vue du rendement, à l'adopter pour toutes les transmissions grandes ou petites, il s'ensuit qu'un ou deux types de machines étudiées de façon qu'avec une vitesse acceptable des anneaux elles puissent réaliser cette force électromotrice, pourront être utilisées dans toutes les transmissions, quelle qu'en soit l'importance. Nous verrons plus loin comment cela est possible; ces machines, une fois dans le commerce, seront ainsi courantes et pourront être obtenues à très bas prix.

7. *Examen d'un second paradoxe relatif au rendement.* — Cette même remarque va nous permettre aussi de discuter, au point de vue industriel, une loi énoncée par M. Marcel Deprez dans un important travail qu'il a publié dans le numéro du 3 décembre 1881 de la *Lumière électrique*.

Cette loi est ainsi conçue, page 319 du Journal : « *Le travail mécanique utile et le rendement économique restent constants, quelle que soit la distance du transport, pourvu que les forces électromotrices positive et*

négative varient proportionnellement à la racine carrée de la résistance du circuit. »

Cette loi ressort bien de la formule (6), laquelle se trouve aussi dans ma Communication adressée à l'Académie des Sciences le 7 novembre 1881. On voit en effet par cette double formule que, si les trois quantités

$$E, \quad E', \sqrt{S}$$

varient toutes les trois dans un même rapport, quel que soit ce rapport, ni le rendement $\frac{E'}{E}$, ni le travail utile T_u ne change. C'est la loi même telle qu'elle est énoncée.

Mais, quoique très intéressante au point de vue scientifique, elle ne peut malheureusement guère être utilisée dans la pratique.

En effet, supposons qu'on possède une transmission électrique qui transporte un certain travail T_u à travers une résistance $S = 1$ en fournissant un rendement de 60 pour 100; on voudrait allonger le circuit et transmettre le même travail à travers une résistance $S = 25$, sans rien sacrifier sur le rendement.

D'après la loi en question, il suffirait, pour atteindre ce but, de quintupler les forces électromotrices E et E′ adoptées dans la transmission existante. Mais il résulte des observations qui précèdent (5) que, si cette transmission n'est pas établie dans des conditions défectueuses, on a déjà dû y utiliser la force électromotrice E, la plus grande qui soit compatible avec l'isolement du circuit dans le pays où l'on se trouve. Donc on ne sera pas maître, dans la seconde installation, de quintupler cette force, ni même de la tripler, ni de la doubler; il faudra la conserver *exactement telle quelle,* par conséquent abandonner la loi en question et se résigner à avoir, dans le second cas, un rendement beaucoup moindre que dans le premier.

8. *Énoncé d'un paradoxe nouveau.* — Il est, en

cette matière, bien des lois de similitude très exactes au point de vue scientifique, mais qui malheureusement ne peuvent pas être utilisées industriellement. En voici une plus singulière peut-être que celles qui ont été énoncées. Je dis que *dans le transport électrique d'une quantité quelconque d'énergie, non seulement le rendement ne diminue pas quand la distance augmente, mais qu'on obtient, au contraire, un rendement de plus en plus fort, à mesure qu'on transmet à une distance plus grande, de telle sorte qu'à une distance suffisamment grande on n'aura plus aucune perte sensible, pourvu que la force électromotrice de la machine productrice de l'électricité croisse proportionnellement à la résistance du circuit.*

En effet, supposons que E croisse proportionnellement à la résistance S du circuit, de sorte que

$$E = KS,$$

K étant une constante qu'on peut choisir arbitrairement. La formule (6) donnera pour le rendement

$$\frac{T_u}{T_m} = \frac{1 + \sqrt{1 - \frac{4T_u}{K^2 S}}}{2}.$$

Donc, plus la résistance S du circuit augmente, plus le rendement augmente, quoique le travail transmis T_u reste le même, et, pour $S = \infty$, on a un rendement 1.

Seulement cette loi laisserait à la charge de l'ingénieur qui voudrait l'appliquer toutes les difficultés de l'isolement, c'est-à-dire une impossibilité matérielle.

9. *Identité nécessaire entre les lois relatives au transport électrique et celles relatives au transport par une simple conduite d'eau.* — Du reste, je vais montrer que les lois fondamentales du transport de la force par l'électricité, lorsqu'on suppose la permanence complète des courants, ne peuvent différer en rien de celles relatives à son

transport par une simple conduite d'eau dans laquelle la vitesse resterait modérée.

Supposons, en effet, que l'énergie dont on dispose au point A soit celle d'une chute d'eau de hauteur H, fournissant P litres d'eau par seconde, sur lesquels on voudrait en dépenser le moins possible pour obtenir au point B un travail donné T_u; le travail moteur est

(1') $$T_m = PH.$$

Recevons cette eau dans un bassin de l'une des parois duquel part une conduite qui l'amène au point B, où elle actionne une machine réceptrice. La perte de travail de la conduite et celle de la machine réceptrice sont sensiblement proportionnelles, si la vitesse de l'eau est faible, au carré de la vitesse, et par suite au carré du débit. Donc elle est de la forme SP^2, S étant une constante dépendant des dimensions et de la nature de la conduite et de la machine réceptrice.

D'ailleurs, si T_u est le travail fourni en B, le théorème des forces nous donne

(3) $$T_m - T_u = SP^2.$$

Enfin, si H — H' est la perte de charge de A en B, en sorte que la chute en ce dernier point ne soit plus que H', on aura

(2') $$T_u = PH'.$$

Les trois équations (1'), (2'), (3') sont identiques à celles (1), (2), (3), avec cette différence que les lettres P, H, H', remplacent celles I, E, E'.

On en tirerait donc exactement les mêmes conséquences et les mêmes lois.

10. *Sur la solution du problème du transport électrique d'une quantité quelconque d'énergie à une distance quelconque, en obtenant le rendement que l'on*

veut sans compromettre les isolements. — Examinons maintenant s'il existe un moyen réel et pratique d'avoir un rendement donné, quelle que soit la distance à laquelle on veut transmettre une quantité donnée de travail T_u.

Soit α le rendement que l'on veut atteindre.

L'équation donnera

$$(a) \qquad \frac{1 + \sqrt{1 - \frac{4ST_u}{E^2}}}{2} = \alpha,$$

d'où l'on tire

$$S = \frac{E^2}{T_u}\alpha(1 - \alpha).$$

T_u étant donné, on voit de nouveau qu'avec un rendement donné on pourra transmettre à travers une résistance d'autant plus grande que la force électromotrice est plus grande. Prenons donc pour E la valeur maximum E_0^2 dont il a déjà été parlé plus haut. Alors

$$S = \frac{E_0^2}{T_u}\alpha(1 - \alpha).$$

Donc, pour chaque rendement α, la résistance maximum à travers laquelle on peut transmettre est déterminée, et si l'on veut que le rendement soit très voisin de 1, cette résistance deviendra extrêmement petite. Le problème est donc celui-ci : pour une distance donnée du transport, peut-on, même si cette distance est très grande, rendre la résistance S égale à un nombre donné aussi petit qu'on le désire?

Or cette résistance se compose de celles, ρ et ρ', des machines génératrice et réceptrice et de celle R du circuit extérieur, en sorte que

$$S = \rho + \rho' + R.$$

Ce dernier terme peut être rendu très petit, même si la distance du transport est grande : il suffit de prendre du fil suffisamment gros ; c'est une question de dépense, mais

il n'y a aucune impossibilité. Il en est autrement de la résistance ρ de la machine génératrice. Si l'on réduit cette résistance, la machine ne pourra plus fournir la force électromotrice E_0 dont on a besoin, et de même, si la résistance ρ' est rendue trop petite, la machine réceptrice ne pourra plus fournir la force électromotrice $E' = \alpha E_0$ qu'elle doit avoir pour que le rendement $\frac{E'}{E}$ soit α, *à moins qu'on ne construise des machines de dimensions colossales pour la moindre transmission.*

Ainsi, sur les trois termes qui composent S, un seul peut être rendu très petit, mais non les deux autres, et, par suite, le problème n'est pas résoluble, au moins avec un circuit comme celui que nous venons de considérer.

Mais je dis qu'il le devient par le moyen très simple que nous allons indiquer : prenons près des bornes de la machine A deux points; relions-les par n dérivations identiques et plaçons sur chacune d'elles une machine identique à celle A, capable, par conséquent, de produire la force électromotrice E_0.

De même, au lieu d'un récepteur, prenons n' récepteurs identiques placés sur des dérivations aboutissant toutes en deux points pris sur le circuit principal.

L'intensité du courant principal étant I, celui de l'une des n dérivations portant les générateurs sera $\frac{I}{n}$; le travail moteur dépensé pour un générateur sera donc $E\frac{I}{n}$, et le travail moteur restera toujours

$$(1'') \qquad T_{m} = EI.$$

On verrait de même que le travail utile recueilli sera encore

$$(2'') \qquad T_{u} = E'I,$$

E' étant la force électromotrice de chaque récepteur.

D'ailleurs la loi de Ohm, appliquée à un circuit fermé compris entre l'un des générateurs et l'un des récepteurs, donnera

$$E - E' = \left(\frac{\rho}{n} + \frac{\rho'}{n'} + R\right) I$$

ou

$$E - E' = S'I,$$

en posant

$$S' = \frac{\rho}{n} + \frac{\rho'}{n'} + R,$$

d'où, en multipliant par I,

$$(3'') \qquad T_{m} - T_{u} = S'I^2.$$

Les trois équations (1″), (2″), (3″) ne diffèrent de celles (1), (2), (3) que parce que la lettre S est remplacée par la lettre S′. Donc, toutes les conséquences que nous avons tirées de celles-ci subsistent, et comme cette fois on peut rendre les trois termes de S′ aussi petits qu'on voudra, à savoir : R, en prenant le fil du circuit extérieur suffisamment gros, et les deux autres en prenant n et n' assez grands, on voit que le problème posé, consistant à transmettre une *quantité quelconque d'énergie à une distance quelconque, en obtenant un rendement donné d'avance,* se trouve théoriquement résolu et pratiquement réalisable.

11. *Observation au sujet de la réalisation pratique de la solution ci-dessus.* — Les dispositions que dicte ainsi la théorie sont pratiquement très réalisables et sont, pour nous, les meilleures que l'on puisse adopter. Mais la théorie précédente n'assignerait aucune limite à l'opération, c'est-à-dire que, d'après elle, il serait réellement possible de transmettre à toute distance une quantité d'énergie si grande qu'elle fût, en obtenant le rendement que l'on veut, pourvu qu'on prît : 1° un nombre suffisant de machines; 2° du fil assez gros pour le circuit extérieur.

Mais il ne faudrait pas s'attendre à ce que la pratique confirmât complètement un tel résultat, à cause de l'influence des courants qui se produisent dans le fer doux de l'induit de chaque machine, ainsi que l'a fait observer M. Fröhlich, à cause aussi de l'extra-courant dû à la périodicité des courants principaux, influence que nous avons négligée et qui doit croître rapidement avec la longueur du circuit, ainsi qu'il résulte des expériences de MM. Joubert et Cabanellas. Nous nous réservons de revenir sur ce point important.

12. *Conclusions.* — 1° Le problème du transport d'une quantité donnée d'énergie, à une distance quelconque, avec un rendement donné, ne trouve aucune solution dans les lois qu'on pourrait appeler les lois de similitude. Ces lois, scientifiquement exactes, sont illusoires dans la pratique, parce que leur application exigerait, ou un accroissement sans limite de la force électromotrice, ce qui rendrait tout isolement impossible, ou le décroissement indéfini de la quantité d'énergie transportée, ce qui rendrait l'opération inutile.

2° Mais le problème peut être résolu théoriquement sans limite, pratiquement sous la réserve spécifiée au n° 11, par l'emploi de machines de dimensions courantes et de type à peu près uniforme, pour toutes les transmissions grandes ou petites, ce qui en rendra l'acquisition économique et le remplacement facile. Il suffit, pour cela, suivant l'importance de la transmission, d'accoupler un plus ou moins grand nombre de ces machines, non en tension, mais en quantité.

3° Il résulte des conclusions ci-dessus qu'il n'y a aucun intérêt à construire des machines de dimensions colossales. Non seulement celles des types courants résolvent, par le moyen indiqué, le problème, mais on a encore cet avantage, qu'étant accouplées sur des dérivations distinctes, si l'une d'elles est momentanément mise hors de service, les

autres pourront continuer à fonctionner et même suppléer complètement à celle qui fait défaut par une élévation temporaire de leur tension.

4° Pour établir ces types courants de machines utilisables dans toutes les transmissions, il est nécessaire d'entreprendre avant tout des expériences pratiques très faciles à imaginer, pour savoir exactement quelle est la plus grande tension que peut subir, en toute saison, une ligne aérienne ou souterraine.

Les machines devront ensuite être établies de façon à pouvoir fournir cette tension sans vitesse exagérée de leurs anneaux. Les calculs à faire pour l'établissement de ces machines sont analogues à ceux de nos Communications à l'Académie des Sciences des 14 et 21 novembre 1881.

SUR LES LIMITES DE L'ÉLECTROLYSE;

PAR M. BERTHELOT.

PREMIÈRE PARTIE.

1. On sait quelles relations les travaux de M. Joule et ceux du regretté Favre ont établies entre les forces électromotrices et les chaleurs de combinaison des métaux ; mais l'application de ces lois à l'électrolyse des sels est souvent fort obscure : surtout lorsqu'il se produit des actions secondaires et qu'il s'agit de savoir quelle est la somme exacte de toutes les énergies qui concourent réellement au phénomène électrolytique. C'est ce qui m'a engagé à faire les expériences suivantes, dans lesquelles je me suis attaché à l'électrolyse étudiée dans ses débuts visibles, mais avant que la composition des dissolutions

salines ait été rendue plus complexe par le progrès de la décomposition.

Pour exécuter ces expériences, j'ai réalisé diverses valeurs de forces électromotrices, en assemblant des couples Daniell, des couples zinc-cadmium (chaque métal plongé dans la dissolution concentrée de son propre sulfate) et des couples zinc-platine (platine platiné), plongés dans l'acide sulfurique étendu. On réalise ainsi des forces qui varient par degrés fort voisins et qui demeurent sensiblement constantes pendant la courte durée d'une expérience.

On sait que la valeur d'un couple Daniell est sensiblement constante. Estimée en unités caloriques, elle vaut de 24^{Cal} à 26^{Cal}, suivant la concentration; les miens valaient $24^{Cal},5$: ce qui signifie que la réaction chimique produite dans un semblable Daniell dégage $+24^{Cal},5$ pour chaque équivalent ($32^{gr},5$) de zinc dissous. Un couple zinc-cadmium, également constant, vaut le tiers du précédent, d'après M. J. Regnault : soit $8^{Cal},3$. Un couple zinc-platine vaut enfin $+18$ à $+19^{Cal}$; quantité qui varie peu, si l'on opère pendant un temps très court, avec du zinc amalgamé et de l'acide frais.

J'ai pris soin de vérifier ces relations théoriques de temps en temps, pendant le cours de mes essais, par la méthode d'opposition. $2^{dll} + 1$ Zn-Cd équivalent sensiblement à 3 Zn-Pt ; de façon qu'une force électromotrice très faible ajoutée à l'un ou à l'autre des systèmes précédents en détermine la prépondérance.

Les électrodes étaient formées par des fils de platine très courts, soudés à l'extrémité de tubes de verre recourbés verticalement à leur extrémité inférieure, et à la surface desquels il est facile d'observer les moindres dépôts métalliques et les moindres dégagements de gaz. On avait soin de les immerger seulement pendant un temps très minime dans les liqueurs et de les nettoyer chaque fois par des la-

vages aux acides concentrés et à l'eau pure, lavages suivis au besoin de frottements avec du papier de verre.

2. Les physiciens admettent aujourd'hui que l'électrolyse du sulfate de potasse, SO^4K, a lieu suivant les mêmes règles que celle du sulfate de cuivre. L'acide sulfurique et l'oxygène se portent séparément au pôle positif et le métal va au pôle négatif. Si le métal ne décompose pas l'eau, il se précipite sur l'électrode : sinon il est remplacé par de l'hydrogène. C'est ce qui arrive, par exemple, avec le sulfate de potasse. Mais la force électromotrice nécessaire pour produire l'électrolyse peut être calculée *a priori* de trois manières différentes.

1° On peut supposer qu'elle doit être assez grande pour mettre à nu le potassium ; la réaction de ce métal sur l'eau étant un phénomène secondaire qui n'intervient pas dans le travail dépensé pour établir le circuit électrolytique. Dans ce cas, la décomposition

$$SO^4K \text{ dissous} = SO^3 \text{ dissous} + O + K, \text{ absorbant } -98^{Cal},$$

il faudrait au moins 4 couples Daniell, et même un peu plus.

2° On peut supposer au contraire que la force électromotrice diffère peu de celle qu'exige la décomposition de l'eau, ou plus exactement de l'acide sulfurique étendu, avec production des mêmes corps, oxygène et hydrogène ; la séparation du sel en acide et base ne portant que sur une fraction. La force équivaudrait alors à peu près à $34^{Cal},5$. Cette opinion m'a paru être celle des physiciens que j'ai consultés.

3° Cependant l'électrolyse produit en définitive, au pôle positif, de l'acide sulfurique et de l'oxygène, qui se dégage ; au pôle négatif, de la potasse et de l'hydrogène, qui se dégage. L'acide et la base, séparés par le travail des forces électromotrices, demeurent dans cet état, à l'exception

des portions qui se recombinent peu à peu et lentement par diffusion. Ces portions étant minimes dans un temps donné, leur chaleur de combinaison n'intervient que pour une fraction négligeable. Il semble donc que le travail nécessaire pour séparer l'acide et la base doive être ajouté presque entièrement au précédent.

SO^4K étendu + HO fournit ainsi :

$$\left.\begin{array}{ll} SO^4H \text{ étendu} + O \\ KO \text{ étendu} \quad + H \end{array}\right\} \begin{array}{l} \text{pôle} + \\ \text{pôle} - \end{array}$$

la chaleur absorbée étant — $50^{Cal},2$. Ce qui revient à ajouter la séparation entre la potasse et l'acide ($15^{Cal},7$) à celle des éléments de l'eau ($34^{Cal},5$).

C'est précisément cette troisième opinion que l'expérience m'a montrée exacte.

En effet, si dans une solution de sulfate de potasse on plonge deux électrodes formées par des fils de platine très courts, soudés à l'extrémité des tubes de verre, il ne se dégage aucun gaz sous l'influence des systèmes voltaïques suivants :

2 couples Zn-Pt (équivalents à 38^{Cal}) ;
2 couples Daniell (équivalents à 49^{Cal}) ;
2 couples Zn-Pt + 1 couple Zn-Cd (équivalents à 46^{Cal}).

Il faut donc une force électromotrice plus grande que pour l'acide sulfurique étendu ($34^{Cal},5$). Au contraire, il y a dégagement de gaz aux deux pôles avec les systèmes suivants :

3 Zn-Pt (57^{Cal}),
2 Zn-Pt + 2 Zn-Cd (54^{Cal}),
2^{dlls} + 1 Zn-Cd (57^{Cal}),
1^{dll} + 1 Zn-Pt + Zn-Cd (51^{Cal}).

On voit que la limite des forces électromotrices répond à ce travail, où la potasse et l'acide demeurent séparés ($+50^{Cal},2$). Elle est fort différente de celle de l'électrolyse de l'acide sulfurique étendu.

3. J'ai vérifié ce résultat en prenant comme électrode positive une lame de cuivre. Dans ce cas, l'oxygène forme du sulfate de cuivre, en dégageant $+28^{Cal},2$, qui se retranchent du travail électrolytique. Celui-ci doit se trouver réduit à $+50,2-28,2=+22,0$. S'il y avait séparation de K, on aurait -76. Au contraire, s'il y avait décomposition simple de l'eau, on aurait $-6^{Cal},3$.

En fait, il ne se produit pas de gaz avec 2 Zn-Cd (16^{Cal}), ou 1 Zn-Pt (19^{Cal}); mais on en observe, à la limite, avec 1^{dll} ($24^{Cal},5$), ou 3 Zn-Cd ($24^{Cal},9$), ou 1 Zn-Pt + 1 Zn-Cd (27^{Cal}). La séparation en acide et base s'ajoute donc encore à la décomposition de l'eau.

Soit enfin le zinc pris comme électrode positive; l'oxygène, formant du sulfate de zinc, dégage $+53^{Cal},5$. S'il se produisait du potassium libre, K, il faudrait donc $-44^{Cal},5$. L'acide et la base séparés, au contraire, on aurait $+3^{Cal}$.

Ce dernier résultat est le seul confirmé par l'expérience; car il suffit de joindre les deux électrodes par un fil de platine, sans pile interposée, pour voir apparaître l'hydrogène.

4. On peut soumettre la théorie précédente à un autre contrôle, en employant le mercure comme électrode négative. On sait qu'on peut séparer ainsi le potassium sous forme d'amalgame. Mais j'ai vérifié que ceci n'a pas lieu avec la plus faible force électromotrice, susceptible d'électrolyser le sulfate de potasse. 6^{dlls} et même 4^{dlls} (98^{Cal}) fournissent un amalgame qui dégage ensuite de l'hydrogène, au contact de l'acide chlorhydrique. Avec 3^{dlls} ($73^{Cal},5$), le phénomène est à sa limite, et il faut quelque attention pour reconnaître ensuite l'apparition de rares bulles d'hydrogène, à la surface de séparation du mercure et de l'acide.

Avec 2^{dlls} + 1 Zn-Pt (68^{Cal}), on observe, quoique avec difficulté, l'électrolyse; mais le mercure ne contient plus de potassium.

Cette force électromotrice est donc suffisante pour électrolyser le sulfate de potasse, mais sans former d'amalgame.

Or les limites précédentes sont précisément celles que la théorie indique; pourvu que l'on tienne compte de la chaleur de formation de l'amalgame liquide ($+ 25^{Cal},7$ d'après mes mesures; ce Recueil, 5e série, t. XVIII, p. 447). Cette quantité abaisse à $98 - 25,7 = + 72^{Cal},3$ la valeur de la force électromotrice : or ce chiffre est compris entre 73,5 et 68. Ces résultats sont caractéristiques.

5. Les observations présentées il y a quelque temps par M. Tommasi, sur la décomposition de l'eau acidulée par un seul couple voltaïque fondé sur l'action du zinc et l'acide sulfurique, s'expliquent de même, en faisant la somme exacte de toutes les énergies mises en jeu. Si l'hydrogène se dégage sur l'électrode négative, lorsque l'électrode positive est formée par un métal capable de s'unir à l'oxygène sous l'influence du courant, c'est à cause de l'énergie supplémentaire résultant de l'oxydation du métal et de l'union de l'oxyde formé avec les acides. Par exemple, le cuivre étant employé comme électrode positive, il s'oxyde et se change en sulfate, ce qui dégage $+ 28^{Cal},2$. Dès lors la décomposition de l'eau acidulée ne réclame plus que $+ 34^{Cal},5 - 28^{Cal},2 = + 6^{Cal},3$, quantité fort inférieure aux $+ 19^{Cal}$ dégagées par la dissolution du zinc dans l'acide sulfurique.

Cette quantité est même inférieure à la force électromotrice d'un couple Zn-Cd ($8^{Cal},3$). J'ai vérifié en effet que ce couple suffit pour dégager de l'hydrogène avec une électrode positive de cuivre, aux dépens de l'eau acidulée.

6. Examinons d'autres sulfates. Soit le sulfate de magnésie, SO^4Mg. L'électrolyse exigera $-90^{Cal},4$; $-50^{Cal},0$; ou $-34^{Cal},5$; selon qu'il se séparera soit du magnésium, soit de la magnésie et de l'acide sulfurique, en même

temps que l'hydrogène et l'oxygène; ou bien qu'il s'agira seulement de l'électrolyse de l'eau.

En fait, on n'observe pas de gaz avec 2 Zn-Pt (38^{Cal}); ou 2^{dlls} (49^{Cal}); ou 2 Zn-Pt + 1 Cd-Zn (45^{Cal}); mais il y a électrolyse visible avec 3^{dlls} ($73^{Cal},5$); 3 Zn-Pt (57^{Cal}); 2^{dlls} + 1 Zn — Cd (57^{Cal}); 2 Zn — Pt + 2 Cd — Zn (54^{Cal}). La conclusion est la même que pour le sulfate de potasse.

7. Le sulfate de zinc, SO^4Zn, exigera pour son électrolyse — $53^{Cal},5$; — $46^{Cal},2$; — $34^{Cal},5$; selon qu'il se formera du zinc, ou de l'oxyde de zinc et de l'hydrogène, ou de l'hydrogène seulement. En fait, on n'observe pas de gaz avec 2 Zn-Pt (38^{Cal}); ou 2^{dlls} (49^{Cal}); ou 2 Zn-Pt + 1 Cd-Zn (46^{Cal}); ou 1^{dll} + 1 Zn-Pt + 1 Cd-Zn ($51^{Cal},5$).

Mais il y a formation d'oxygène et de zinc avec 3^{dlls} ($73^{Cal},5$), ou 3 Zn-Pt (57^{Cal}), ou 2^{dlls} + 2 Zn-Cd (65^{Cal}), et même 2^{dlls} + 1 Cd-Zn (57^{Cal}).

Lorsque l'électrolyse a lieu, en observant avec attention, on voit d'abord quelques bulles d'hydrogène; mais ce dégagement cesse presque aussitôt. Sans nous y arrêter, nous remarquerons que l'électrolyse principale répond ici à la séparation du métal à un pôle, et à celle de l'acide sulfurique et de l'oxygène à l'autre; c'est-à-dire que le travail électrolytique comprend la séparation de l'acide et de la base, plus la décomposition de cette dernière en métal et oxygène. On remarquera la différence entre les forces électromotrices nécessaires pour décomposer l'acide sulfurique étendu ($34^{Cal},5$) et pour décomposer le sulfate de zinc ($53^{Cal},5$).

En prenant pour électrode positive du cuivre, on observe la précipitation du zinc avec un seul Daniell, résultat paradoxal, les deux réactions chimiques étant tout à fait identiques; mais la plus légère différence de concentration des liqueurs suffit à l'expliquer.

8. Le sulfate de cadmium, SO^4Cd, exigera — 45,1, — 46,4, ou — 34,5; selon qu'il y aura séparation de

métal, ou séparation d'acide, de base et d'hydrogène, ou simple électrolyse de l'eau. En fait, il n'y a pas d'électrolyse visible avec 1 Zn-Pt (19); 1[dll] (24,5); 2Zn-Pt (38).

On observe une réaction limite avec 2[dlls] (49); 2Zn-Pt + 1 Zn-Cd (46); et elle devient plus nette avec 2[dlls] + 1 Cd-Zn (57); 3[dlls] (73,5); cette réaction produit de l'oxygène au pôle + et du cadmium au pôle —.

9. Le sulfate de cuivre, SO^4Cu, exigera — 28,2; — 43,7; — 34,5, suivant l'hypothèse adoptée. En fait, il n'y a ni gaz, ni cuivre, avec 1 Zn-Pt (19); 1[dll] (24,5); ou 3 Cd-Zn; 1 Zn-Pt + 1 Cd-Zn (27).

Il y a formation de cuivre et d'oxygène avec 2[dlls] (49), 2Zn-Pt (38); 1 Zn-Pt + 1 Cd-Zn (35); 1[dll] + Zn-Cd (32,5).

10. On le voit : ce qu'il convient d'établir dans chaque cas, c'est la chaîne réelle des réactions électrolytiques et la somme d'énergie nécessaire pour la mettre en branle. Quelques personnes ont pensé que la connaissance de cette dernière pouvait jeter un jour nouveau sur la question, depuis si longtemps pendante, de l'analogie entre les oxysels et les sels haloïdes, KCl étant par exemple assimilé à $K(SO^4)$. A première vue, les expériences précédentes sembleraient opposées à une telle comparaison, puisque la réaction produite par la plus petite force électromotrice donnée n'est pas suffisante pour que le sulfate de potasse donne lieu à la mise en liberté du potassium, cette force produisant de préférence la mise en liberté de la potasse. Pour discuter plus à fond la question, je vais rapporter des expériences relatives à l'électrolyse des dissolutions de chlorure, de bromure et d'iodure de potassium.

11. La décomposition du chlorure de potassium dissous (solution étendue), en chlore gazeux et potassium métallique, Cl + K, absorbe — 100,8; mais, si le potassium se change en potasse et hydrogène aux dépens de l'eau, il en résulte un dégagement de + 82,3 — 34,5 = + 47,8; si

le chlore lui-même demeure dissous, condition dans laquelle il exerce diverses actions secondaires (formation d'oxygène, d'oxacides, de perchlorure d'hydrogène, etc.) susceptibles de dégager jusqu'à 5^{Cal} ou 6^{Cal}, cela porte vers 53^{Cal} à 54^{Cal} la chaleur dégagée par les actions secondaires. Par conséquent, la somme des énergies nécessaire à l'électrolyse est réduite vers 46^{Cal} à 47^{Cal}; chiffre qui serait susceptible d'être encore abaissé, si le platine des électrodes était attaqué.

Il s'agit ici de décider entre les valeurs $100^{Cal},8$ et 46^{Cal}.

En fait, je n'ai pas observé de gaz avec : 1^{dll} ($24^{Cal},5$); 2Zn-Pt (38^{Cal}); 1^{dll} + 2Zn-Cd ($40^{Cal},5$); mais il y a un dégagement de gaz avec 3Zn-Pt (57^{Cal}); 2^{dlls} (49^{Cal}); 1^{dll} + 3Zn-Cd (49^{Cal}); 2Zn-Pt + 1Cd-Zn (46^{Cal}).

On voit par là que la chaîne électrolytique du chlorure de potassium n'exige pas la mise en liberté du potassium, mais qu'elle équivaut à la formation de la potasse et de l'acide chlorhydrique ($+13^{Cal},7$), jointe à la décomposition (¹) de ce dernier ($+33^{Cal}$), en tout $+46^{Cal},7$. Cette électrolyse est donc pareille à celle du sulfate de potasse.

12. La force électromotrice nécessaire pour décomposer le bromure de potassium pur (²), en solution étendue, a été trouvée voisine de 40^{Cal} : ce qui répond sensiblement à la décomposition en brome et potassium (91^{Cal}), diminuée de la régénération de la potasse ($47^{Cal},5$) et de la formation (observable) d'un perbromure (2^{Cal} environ).

(¹) L'électrolyse de l'acide chlorhydrique étendu commence avec une force électromotrice voisine de 33^{Cal}, laquelle semble un peu moindre que celle qui décompose l'acide sulfurique étendu. Or ce chiffre répond à $39,3 - 6$; soit $39,3$ pour la séparation en hydrogène et chlore, et 6 pour les réactions secondaires du dernier élément.

(²) La présence de l'iodure, même en petite quantité, abaisse la limite des forces électromotrices.

13. Avec le fluorure de potassium étendu, la limite a été trouvée un peu supérieure à 50; ce qui paraît répondre à la séparation de la potasse et de l'acide fluorhydrique (16,5), jointe au dégagement de l'hydrogène et de l'oxygène de l'eau (34,5), que ces deux gaz résultent d'ailleurs de la réaction primitive ou d'actions secondaires.

14. Venons à l'iodure de potassium étendu; les chiffres sont ici d'autant plus concluants qu'ils sont fort différents de ceux du chlorure. 1 Zn-Pt (19^{Cal}) ou 1^{dll} ($24^{Cal},5$) ne dégagent pas de gaz; mais 1 Zn-Pt + 1 Zn-Cd (27^{Cal}) développent de l'hydrogène et de l'iode. Or la séparation en K + I solide exigerait — $74^{Cal},7$; chiffre que la transformation du potassium en potasse abaisse à — 27^{Cal}; ce qui concorde avec l'expérience. Ce chiffre représente la somme de la décomposition du sel en potasse et acide iodhydrique ($13^{Cal},7$), et de celle du dernier acide en iode et hydrogène ($13^{Cal},2$).

15. On voit par là que l'électrolyse des sels haloïdes offre précisément les mêmes caractères que celle du sulfate de potasse. Dans un cas comme dans l'autre, la plus petite somme des énergies capable d'opérer la décomposition est fort inférieure à celle qu'exigerait la mise à nu préalable du métal alcalin. Elle équivaut à la séparation de l'oxygène et du métal aux dépens de la base, soit à la décomposition de l'eau acidulée. Quelle que soit la représentation schématique de l'électrolyse, que l'on admette la séparation virtuelle du sulfate de potasse en métal alcalin et oxysulfion (SO^4), ou bien celle du même sel en base et acide hydraté, susceptibles de fournir à leur tour l'oxygène et l'hydrogène constatés, le phénomène reste parallèle à l'électrolyse du chlorure et de l'iodure de potassium, et la somme des énergies calculées est exactement la même dans les deux cas.

En général, la décomposition des électrolytes s'opère dès que la plus petite somme des énergies nécessaires, c'est-

à-dire prévue d'après les quantités de chaleur, est présente. Cette somme se calcule en tenant compte de toutes les réactions effectuées pendant le passage du courant; sans qu'il y ait lieu de distinguer, dans les cas que j'étudie présentement, entre les réactions dites primitives et les réactions réputées secondaires.

SECONDE PARTIE.

1. Les sulfates étudiés jusqu'ici sont formés par des métaux qui ne possèdent qu'un seul degré d'oxydation; l'acide sulfurique étendu lui-même n'est ni oxydable ni réductible par électrolyse : il m'a paru de quelque intérêt d'examiner des sels remplissant des conditions différentes.

2. Soit, par exemple, le sulfate ferreux (¹); les trois réactions électrolytiques les plus simples que l'on puisse imaginer répondraient à l'absorption des quantités de chaleur suivantes :

Séparation du métal et de l'oxygène libres......	— 47^{Cal}
Séparation de l'oxyde et de l'acide, et formation d'hydrogène et d'oxygène libres.......	— 47
Décomposition de l'eau en oxygène et hydrogène.	— 34,5

Or, si l'on opère avec la force électromotrice la plus faible possible et en employant des électrodes de platine à petite surface, il se précipite du fer métallique au pôle négatif; tandis qu'aucun gaz n'apparaît au pôle positif, l'oxygène étant employé à changer le sulfate ferreux en sulfate ferrique basique, corps soluble d'ailleurs (²) :

$$2(SO^3, FeO) + O = 2SO^3, Fe^2O^3, \text{dégage.} \quad + 13^{Cal}$$

(¹) On dissout le sel, au moment même de l'expérience, pour éviter l'action de l'air.

(²) *Annales de Chimie et de Physique*, 4ᵉ série, t. XXX, p. 158.

Par suite, la force électromotrice indispensable tombe vers $47 - 13 = 34^{Cal}$, valeur que les changements de concentration peuvent même abaisser vers 32 à 33.

L'électrolyse ici n'est plus accusée par un dégagement gazeux, mais par la précipitation à l'électrode négative du fer métallique, redissoluble dans l'acide sulfurique étendu avec dégagement d'hydrogène.

Or je n'ai pas observé de fer précipité avec 1 Zn-Pt (19^{Cal}), 1 Zn-Pt + 1 Zn-Cd (27^{Cal}), ou 1^{dll} ($24^{Cal},5$).

Au contraire, le fer apparaît aussitôt avec 2^{dlls} (49^{Cal}), ou 2 Zn-Pt (38^{Cal}), ou 1^{dll} + 2 Zn-Cd ($40^{Cal},5$). Il commence à se manifester, quoique à la limite, avec 1^{dll} + 1 Zn-Cd ($32^{Cal},5$).

Je n'ai pas observé de gaz avec 2^{dlls} ou moins.

La séparation du fer est donc le phénomène qui se produit sous l'influence de la plus petite force; mais l'énergie qui répond à l'oxydation du sulfate ferreux concourt à abaisser cette force électromotrice limite.

Si l'on augmente la force électromotrice, par exemple en opérant avec 3^{dlls} ($73^{Cal},5$), ou 2^{dlls} + 1 Zn-Pt (68^{Cal}), ou 1^{dll} + 2 Zn-Pt ($62^{Cal},5$), ou même 3 Zn-Pt (57^{Cal}), ou 2^{dlls} + 1 Zn-Cd (57^{Cal}), l'oxygène et l'hydrogène apparaissent aux deux pôles, c'est-à-dire qu'il y a électrolyse du sulfate ferreux, avec formation d'oxyde et d'acide, joints à l'oxygène et à l'hydrogène, ce qui absorbe -47^{Cal}; quantité inférieure à celle qui répond aux systèmes voltaïques ci-dessus. La limite inférieure est difficile à préciser davantage, à cause de la polarisation.

Quoi qu'il en soit, le phénomène est analogue à l'électrolyse du sulfate de potasse; mais il ne se produit pas tout d'abord, parce qu'il existe une autre réaction, répondant à une force électromotrice plus petite. Le fer et le sulfate ferrique n'en continuent pas moins à se former, en même temps que l'hydrogène et l'oxygène; c'est-à-dire que deux procédés d'électrolyse distincts fonctionnent simultanément. On reviendra tout à l'heure sur ce point.

3. Le sulfate manganeux donne des résultats analogues, très caractéristiques.

Les trois réactions électrolytiques les plus simples que l'on puisse imaginer sont les suivantes, portant sur $SO^4Mn + HO$. La formation

	Cal
SO^4H étendu + O + Mn absorberait.	— 60,9
SO^4H étendu + MnO + O + H.....	— 48,0
SO^4Mn étendu + H + O..........	— 34,5

Mais si l'on opère avec la force électromotrice la plus faible qui puisse provoquer la décomposition, il se précipite au pôle positif du bioxyde de manganèse, et il se dégage de l'hydrogène au pôle négatif; la réaction réelle est alors la suivante :

SO^4Mn étendu + 2HO
$= (SO^4H$ étendu $+ MnO^2) + H$, absorbe... — 37^{Cal}

La valeur même de la plus petite force électromotrice nécessaire y répond. En effet, 1^{dll} (24^{Cal},5); 1 Zn-Pt (19); 1 Zn-Pt + 1 Zn-Pt (27) n'ont rien produit; mais 3 Zn-Pt (57), ou 2^{dlls} + 1 Zn-Cd (57), ou 2^{dlls} (49), ou 2 Zn-Pt + 1 Zn-Cd (43), ou 2 Zn-Pt (38) ont produit de l'hydrogène et du bioxyde de manganèse. Dans aucune de ces circonstances on n'a vu apparaître ni l'oxygène au pôle positif, ni le manganèse métallique au pôle négatif.

Ainsi la réaction produite par la plus faible force électromotrice ne répond pas, comme avec le sulfate ferreux, à la mise en liberté du métal, Mn, et du groupe $SO^3 + O$. Au contraire, c'est le bioxyde de manganèse qui se sépare au pôle positif, à l'état peroxydé, à côté de l'acide sulfurique, $MnO^2 + SO^3$; tandis que l'hydrogène, H, apparaît à l'autre pôle. On voit bien, par là, que la force électromotrice qui détermine la limite du phénomène dépend de

la somme minima des énergies, qui est une donnée purement mécanique, et non de la constitution symbolique du composé salin.

4. Si l'on accroît la force électromotrice au delà de la limite précédente, il arrive un moment où l'on observe la réaction réputée normale : l'oxygène étant visible, et le manganèse précipité à l'électrode négative. Ce métal donne lieu à un dégagement d'hydrogène, lorsqu'on plonge l'électrode qu'il recouvre dans l'acide chlorhydrique étendu. Cette réaction électrolytique ne se manifeste pas avec 3Zn-Pt (57^{Cal}), ou 2^{dlls} + 1Zn-Pt (57^{Cal}; mais elle a lieu avec 3^{dlls} ($73^{Cal},5$), ou 2^{dlls} + 1Zn-Pt (68^{Cal}), et même à la limite avec 2^{dlls} + 2Zn-Cd (65^{Cal}) et 1^{dll} + 2Zn-Pt($62^{Cal},5$). Avec ces derniers systèmes, il faut attendre quelques minutes pour pouvoir observer le manganèse.

On voit d'abord que la force électromotrice nécessaire pour précipiter le manganèse répond bien à la théorie, laquelle indique $60^{Cal},9$ pour limite.

Mais ces expériences donnent lieu à une autre remarque, plus intéressante peut-être. En effet, la formation du manganèse et de l'oxygène, produits sous l'influence d'une certaine force électromotrice, ne supprime pas la réaction produite sous l'influence d'une force électromotrice plus faible, je veux dire la séparation du bioxyde de manganèse et de l'hydrogène. Dès que l'énergie nécessaire à la première réaction est présente, celle-ci a lieu isolément; si l'énergie est accrue jusqu'au degré nécessaire à la deuxième réaction, celle-ci a lieu également, mais sans suspendre la première. Nous avons déjà vu qu'il en est de même pour l'électrolyse du sulfate ferreux.

Une observation pareille s'applique aux expériences faites sur le sulfate de potasse, en prenant le mercure comme électrode négative. Une certaine force électromotrice suffit, comme on l'a vu (p. 93), pour électrolyser ce sel, avec formation d'hydrogène et d'oxygène, sans former

d'amalgame de potassium. Avec une force électromotrice plus élevée, l'amalgame apparaît, mais sans que pour cela la première réaction ait cessé.

C'est précisément une circonstance analogue qui explique la formation des métaux alcalino-terreux au sein des solutions concentrées de leurs chlorures, dans les expériences célèbres de M. Bunsen.

5. Les observations que je viens d'exposer concourent toutes pour mettre en évidence ce que l'on pourrait appeler le principe de la force électromotrice minima dans les électrolyses, en vertu duquel une décomposition électrolytique s'opère dès que la somme des énergies nécessaires est présente.

Ce principe se vérifie nettement toutes les fois qu'il n'y a pas polarisation des électrodes; c'est-à-dire formation de composés spéciaux qui demeurent intimement unis à la matière même des électrodes et qui enrayent l'électrolyse, parce qu'ils tendent à développer une force électromotrice de signe contraire. On sait que cette difficulté a arrêté jusqu'ici tous les électriciens. Je l'ai également rencontrée dans les essais qu'il me reste à décrire.

6. Soit d'abord l'azotate de potasse : AzO^6K. En supposant ce sel séparé par électrolyse en acide et base dissous, l'eau acidulée étant décomposée en même temps en oxygène et hydrogène, il conviendrait d'employer une force équivalente à $-48^{Cal},2$. Mais l'hydrogène peut être absorbé par l'acide en formant divers composés (ammoniaque, acide azoteux, azote, etc.), ce qui dégage [1] $+34^{Cal},5$, diminuées de quantités égales à $12^{Cal},1$; ou à $9^{Cal},3$; ou à $2^{Cal},8$, suivant la réaction. Le travail nécessaire à l'électrolyse pourrait se trouver ainsi réduit à -26^{Cal}, -23^{Cal} et même -16^{Cal}.

En essayant de vérifier ces inductions, j'ai observé ce

(1) *Essai de Mécanique chimique*, *Supplément*, p. 3.

qui suit : 1^{dll} ($24^{Cal},5$), ou 1 Zn-Pt + 1 Zn-Cd (27^{Cal}) n'ont rien produit. Au contraire, 3^{dlls} ($73^{Cal},5$) développent du gaz aux deux pôles. 2Zn-Pt + 3Zn-Cd (64^{Cal}) agissent de même ; les gaz apparaissent dans ce dernier cas, d'abord au pôle positif (oxygène) ; puis à l'autre pôle, quoique en faible abondance. On met alors les deux fils de platine en contact, on les frotte l'un contre l'autre, puis on les sépare. Tout dégagement gazeux s'arrête. On renverse les pôles : le dégagement des gaz recommence. On met de nouveau les deux électrodes en contact momentané, puis on les sépare : les gaz s'arrêtent encore ; puis le dégagement reprend peu à peu de lui-même et va s'accélérant.

Des phénomènes semblables ont été observés avec les systèmes suivants : 2Zn-Pt + 2Zn-Cd (54^{Cal}) ; 2Zn-Pt + 1Zn-Cd (46^{Cal}) ; 2^{dlls} + 1Zn-Cd (57^{Cal}) ; 2^{dlls} (49^{Cal}) ; et même avec 2Zn-Pt (38^{Cal}) ; à cela près que le dégagement gazeux, arrêté par le contact des électrodes, ne reprenait plus de lui-même après leur séparation, dans la plupart des cas. Parfois même le dégagement initial cesse spontanément au bout de quelques instants.

En d'autres termes, nous avons affaire à des phénomènes de polarisation et à des réactions complexes. Ces effets sont tellement marqués avec l'azotate de potasse, qu'il ne m'a pas été possible d'assigner les limites de l'électrolyse.

7. Le sulfate d'ammoniaque a donné lieu à des observations du même ordre. *A priori*, l'électrolyse pure et simple exigerait $-14,5-34,5=-49^{Cal}$, quantité qui devrait être diminuée en valeur absolue de 12 à 14^{Cal}, en raison de l'oxydation de l'ammoniaque : ce qui la ramènerait au chiffre 37 ou 35.

En fait, 1^{dll} ($24^{Cal},5$) ne produit rien ; tandis que 2^{dlls} + 1Zn-Cd (57^{Cal}) développent des gaz au pôle négatif. Avec 2Zn-Pt + 2Cd-Zn (54^{Cal}), on a observé des gaz aux deux pôles ; le contact momentané de ceux-ci a été suivi

seulement par un ralentissement de l'action. Avec 2Zn-Pt (38^{Cal}), il y a déjà apparition de gaz; le contact momentané des électrodes l'arrête; l'inversion du courant le rétablit, etc.

Le chiffre 38 serait voisin de la théorie; mais la polarisation empêche de préciser.

8. Soit encore l'acétate de soude. L'électrolyse de ce sel, si elle produisait uniquement de l'acide acétique, de la soude, de l'hydrogène et de l'oxygène, exigerait — $47^{Cal},8$; mais on sait, d'après M. Kolbe, que l'oxygène brûle l'acide au pôle positif, en formant du méthyle et de l'acide carbonique :

$C^4H^4O^4$ étendu $+ O$
$= C^2H^3$ gaz $+ HO + C^2O^4$ dissous, dégage.. $+ 10^{Cal}$

ce qui pourrait abaisser à — 38^{Cal} la chaleur absorbée dans l'électrolyse.

En effet, je n'ai pas observé de gaz avec 1^{dll} ($24^{Cal},5$); 1 Zn-Pt (19^{Cal}); 1 Zn-Pt + 1 Zn-Cd (27^{Cal}); 1 Zn-Pt + 2 Zn-Cd (35^{Cal}). Au contraire, il y a électrolyse notable avec 3^{dlls} ($73^{Cal},5$).

Avec 2^{dlls} (49^{Cal}), 1 Zn-Pt + 3 Zn-Cd (43^{Cal}) et même 2 Zn-Pt (38^{Cal}), la réaction commence; mais elle est arrêtée par le contact momentané des deux électrodes; le renversement du courant la fait reparaître, etc.

On voit que la limite de la force électromotrice efficace serait à peu près celle que la théorie indique; mais les phénomènes de polarisation ne permettent guère de compter sur la certitude du résultat.

9. Ainsi, la limite des forces électromotrices efficaces est incertaine lorsqu'il y a polarisation : pour tenir compte de celle-ci et vérifier si elle rentre dans la loi commune, il faudrait savoir la nature réelle des composés qu'elle met en jeu et leur chaleur propre de formation. Mais, en dehors de cette complication, on peut, je crois, admettre comme établie la relation nouvelle qui détermine la grandeur

minima des forces électromotrices nécessaires pour l'électrolyse; les énergies chimiques apportent, au contraire, à celle-ci le complément le plus grand qui soit possible.

On retrouve ici, comme en Thermochimie et dans une multitude de phénomènes naturels, la notion mécanique de la moindre action.

SUR LA FORCE ÉLECTROMOTRICE D'UN COUPLE ZINC-CHARBON;

PAR M. BERTHELOT.

J'ai mesuré, à l'aide de l'électromètre Mascart ([1]), la force électromotrice d'un couple zinc-charbon ([2]), immergé dans l'acide sulfurique étendu.

Cette force varie très rapidement, en raison de la polarisation, et les effets chimiques qu'elle est susceptible de provoquer varient exactement suivant la même proportion.

Lorsque la pile vient d'être fermée, la force électromotrice d'un couple zinc-charbon surpasse de beaucoup celle d'un couple zinc-platine : le rapport a été trouvé égal à 1,76. Elle surpasse également celle d'un couple Daniell, dans le rapport de 1 : 1,29; c'est-à-dire qu'elle est sensiblement égale à la somme des forces d'un couple Daniell et d'un couple zinc-cadmium réunis. Au moment où l'on réunit les deux pôles du couple zinc-charbon, sa force électromotrice surpasse même cette somme, et le rapport de ladite force à celle d'un couple Daniell peut atteindre 1,37; mais la force baisse aussitôt, jusque vers 1,30 à 1,29. Elle est alors presque double de la force d'un couple zinc-platine; c'est-à-dire que deux couples zinc-charbon l'emportent sur

([1]) Électromètre Thomson modifié.

([2]) Zinc amalgamé.

3 couples zinc-platine, plongés pareillement dans l'acide sulfurique étendu.

Mais cette force ne dure guère avec sa grandeur initiale : il suffit de maintenir le circuit fermé pendant quelques minutes, par un fil de cuivre d'un diamètre voisin de $\frac{3}{4}$ de millimètre et d'une longueur de $0^{m},20$, pour voir la force électromotrice d'un zinc-charbon devenir égale à celle d'un Daniell (0,995 : 1) ; à ce moment, 2 zinc-charbon sont surpassés par 3 zinc-platine. Après quelques heures de fermeture du circuit, un zinc-charbon tombe au-dessous de 1 Daniell, le rapport étant exprimé par 0,83 : la force électromotrice devient ainsi voisine de celle d'un zinc-platine. Enfin, au bout de trente-six heures de circuit fermé, 1 Daniell peut même surpasser 2 zinc-charbon, au moins dans les premiers moments qui suivent l'ouverture du circuit et la mise en rapport des deux pôles avec l'électromètre.

Si je fais cette réserve, c'est parce que la force électromotrice, tombée au plus bas pendant que le circuit est fermé, tend à augmenter peu à peu dès qu'on le rouvre : l'électromètre traduit très nettement ces variations. Ainsi, après quelques minutes de fermeture du circuit, la force électromotrice d'un couple zinc-charbon, comparée après l'ouverture à celle d'un Daniell dans l'électromètre, a été trouvée égale à 0,67 ; en peu d'instants, elle est montée à 0,74 ; puis à 0,83 ; enfin à 0,98, valeur à peu près stationnaire. De même, après plusieurs heures de fermeture du circuit, j'ai trouvé : 0,52 ; puis 0,63 ; puis 0,76, valeur à peu près stationnaire et qui répond à celle d'un zinc-platine.

Il suffit de démonter la pile, d'en faire macérer le charbon et les vases poreux dans l'eau pure, renouvelée à plusieurs reprises pendant quelques heures, pour qu'elle reprenne sa force électromotrice initiale : cela quatre et cinq fois de suite, et, sans doute, indéfiniment.

Il résulte de là qu'il s'agit des effets de polarisation,

bien connus de tous les physiciens. Ces effets sont attribuables, comme on sait, aux composés plus ou moins complexes qui se forment sur les électrodes, et dont la présence donne lieu à des forces électromotrices de signe contraire à celle qui résulte de l'action principale. Ces composés sont d'ailleurs de deux ordres : les uns stables et susceptibles d'être écartés par les lavages, lesquels restituent à la pile toute sa force électromotrice initiale; les autres peu stables, dissociables (gaz condensés sous forme de combinaisons analogues aux hydrures de platine que j'ai décrits récemment (*Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. XCIV, p. 1377), susceptibles d'être détruits par la diffusion jointe à l'action oxydante de l'air, comme le montre la variation de la force électromotrice aussitôt après l'ouverture du circuit.

Quoi qu'il en soit, les faits que je viens de préciser prouvent que la pile zinc-charbon est impropre à toute opération qui exige une force électromotrice constante.

Montrons maintenant la variation corrélative des effets chimiques.

Au début, la théorie indique que la force électromotrice du couple zinc-charbon, telle qu'elle a été mesurée en fait, doit être susceptible de produire toute réaction électrolytique qui consomme une énergie inferieure à

$$24,5 \times 1,3 = 32^{\mathrm{Cal}}$$

environ, par équivalent du corps décomposé. Or j'ai vérifié qu'un couple zinc-charbon ne décompose pas l'eau acidulée ($34^{\mathrm{Cal}},5$), mais qu'il suffit d'y ajouter un couple zinc-cadmium (8^{Cal}, ce qui fait 40^{Cal}) pour produire la décomposition.

Deux couples zinc-charbon équivalent au début à 64^{Cal}; ils doivent donc décomposer alors, et ils décomposent en effet le sulfate de potasse, composé dont l'électrolyse absorbe environ $51^{\mathrm{Cal}},5$ d'après mes observations.

On voit par là l'erreur commise par M. Tommasi, lorsqu'il croyait récemment avoir produit cette décomposition par la seule force résultant de la formation du sulfate de zinc, au moyen du zinc et de l'acide sulfurique étendu, dans deux couples consécutifs. En réalité, une telle force est incapable de produire aucune décomposition électrolytique qui consomme plus* de $19 \times 2 = 38^{Cal}$ par équivalent [c'est-à-dire le double, ou 76^{Cal} (1), si l'on préfère tout rapporter au poids atomique du sulfate de potasse]. Si donc 2 couples zinc-charbon décomposent le sulfate de potasse, tandis que 2 couples zinc-platine en sont incapables, c'est que les réactions chimiques qui développent les forces électromotrices ne sont pas les mêmes dans le premier système que dans le second.

Poursuivons cette démonstration.

A mesure que la force électromotrice du couple zinc-charbon baisse, sa puissance chimique diminue. Après quelques heures, lorsque les mesures montrent que la force des 2 couples zinc-charbon est tombée au-dessous de celle de 2 Daniells (49), ils ont cessé de décomposer le sulfate de potasse (51,5). Quand elle est réduite à celle de 2 zinc-platine (36 à 38); ils décomposent encore l'eau acidulée (34,5); mais il faut y joindre 2 zinc-cadmium ($38 + 16 = 54$) pour décomposer le sulfate de potasse, l'addition d'un seul zinc-cadmium étant insuffisante.

Si j'ai cru devoir insister sur ces faits, sur ces mesures directes des forces électromotrices et sur leur corrélation continue avec l'énergie mise en jeu dans les réactions

---

(1) *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. XCIV, p. 1522.

« Il faut, d'après M. Berthelot, au moins 103^{Cal} pour électrolyser une solution de sulfate de potasse, tandis que j'obtiens cette même décomposition avec 76^{Cal} et moins encore. »

76 et 103 sont rapportés ici au poids atomique du sulfate de potasse, ce qui double les chiffres 38 et 51,5 donnés pour les équivalents, mais sans en changer les rapports.

chimiques, tant à l'intérieur qu'à l'extérieur de la pile, c'est afin de ne laisser planer aucun doute ni subsister aucune confusion sur les lois fondamentales de l'électrochimie.

SUR L'ÉLECTROLYSE DE L'EAU OXYGÉNÉE;

Par M. BERTHELOT.

L'électrolyse de l'eau oxygénée a toujours attiré, à juste titre, l'attention des physiciens ([1]), à cause du double caractère de l'oxygène engagé dans cette combinaison. J'ai recherché quelle était la force électromotrice minima nécessaire pour produire l'électrolyse de l'eau oxygénée, en présence de l'acide sulfurique dilué (23^{gr} par litre). J'ai opéré avec de l'eau oxygénée très étendue (3^{gr} par litre), afin de prévenir autant que possible l'absorption de l'hydrogène.

L'électrolyse a lieu de deux manières différentes : tantôt, il y a production des gaz normaux, oxygène et hydrogène, aux deux pôles; tantôt, au contraire, il se produit uniquement de l'oxygène, l'hydrogène pouvant être regardé comme absorbé au pôle négatif. Ce dernier phénomène a lieu même avec des forces électromotrices très petites, telles que celle d'un seul couple zinc-cadmium et au-dessous. A la limite, il se confond avec la décomposition lente que l'eau oxygénée éprouve spontanément, le courant électrique ayant alors pour seul effet apparent d'activer cette décomposition, au contact de l'électrode qui se trouve au pôle positif. Elle devient plus vive encore avec 2 couples zinc-cadmium.

([1]) *Voir*, entre autres, les travaux développés de M. Edmond Becquerel (*Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XI, p. 179) et, en dernier lieu, ceux de M. Schöne (*Annalen der Chemie*, Band 197, p. 137).

Ainsi le courant électrique accélère la décomposition de l'eau oxygénée, effet que l'on eût attribué autrefois à la prétendue force catalytique : je donnerai tout à l'heure l'explication de cette remarquable accélération.

J'ai observé que c'est seulement sous l'influence d'un Daniell que l'hydrogène commence à se dégager, en même temps que l'oxygène, et ces dégagements simultanés s'accroissent à mesure que l'on augmente la force électromotrice.

Comparons maintenant les forces électromotrices, les réactions électrolytiques correspondantes et les quantités de chaleur que ces dernières consomment.

1° La décomposition de l'eau oxygénée dans ses éléments, oxygène et hydrogène,

$$HO^2 = H + O^2, \text{ absorbe} \ldots\ldots\ldots \quad -23^{Cal},7$$

Or la force électromotrice d'un Daniell résulte d'une réaction qui développe $+24^{Cal},5$, une quantité à peine supérieure à la chaleur absorbée par la décomposition d'un équivalent d'eau oxygénée en ses éléments.

Il y a donc accord exact entre la force électromotrice minima nécessaire pour produire l'hydrogène et la quantité de chaleur indispensable pour mettre en liberté les deux éléments de l'eau oxygénée.

Je ne discuterai pas si cette mise en liberté des éléments se fait en deux temps, c'est-à-dire si l'eau oxygénée se résout d'abord en oxygène et eau, laquelle s'électrolyserait ensuite : je ferai seulement observer que l'énergie mise en jeu répond nécessairement à la somme algébrique des deux effets ; car la force électromotrice (34,5) indispensable pour décomposer l'eau, envisagée isolément, n'est pas présente. Ici, comme dans les phénomènes électrolytiques en général, l'état initial et l'état final entrent seuls dans le calcul de la force électromotrice indispensable.

La même observation s'applique au rôle joué, dans le

compte des énergies, par l'acide sulfurique qui rend la liqueur conductrice. Quelle que soit la raison théorique de cette conductibilité, elle est étrangère au calcul thermique, attendu que l'acide sulfurique se retrouve à la fin de l'expérience, sans autre changement que la séparation de la trace d'eau ou d'eau oxygénée électrolysée; or, cette séparation n'absorbe qu'une quantité de chaleur très petite et même non mesurable. Dès lors, la somme des énergies nécessaires pour décomposer un équivalent d'eau acidulée est la même que celle qui serait nécessaire pour décomposer l'eau pure, c'est-à-dire égale à $34^{Cal},5$. De même, la somme des énergies nécessaires pour décomposer un équivalent d'eau oxygénée acidulée est la même pour un équivalent d'eau oxygénée dissoute dans l'eau pure, soit $23^{Cal},7$. Telle est donc la seule quantité qui intervienne dans le calcul théorique de la force électromotrice.

2° Soit encore l'électrolyse de l'eau oxygénée, sans dégagement d'hydrogène. Ici on peut admettre, soit que l'eau oxygénée se décompose en eau et oxygène; soit, et plutôt, qu'il se développe une réaction secondaire, en vertu de laquelle l'hydrogène électrolytique est absorbé par l'eau oxygénée, le tout formant 2^{eq} d'eau ordinaire. Calculons la chaleur dégagée par cette réaction :

$$HO^2 + H = 2HO, \text{ dégage} \ldots\ldots\ldots \quad +45^{Cal},3$$

Cette réaction dégage $+43^{Cal},3$, quantité qui surpasse les $-23^{Cal},7$ absorbées dans la décomposition en éléments. La réaction électrolytique totale devient ainsi :

$$\left\{\begin{array}{ll} HO^2 = H + O^2 \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots & \overset{Cal}{-23,7} \\ H + HO^2 = 2HO \ldots\ldots\ldots\ldots & +45,3 \end{array}\right.$$

c'est-à-dire en tout

$$2HO^2 = 2HO + O^2 \ldots\ldots\ldots \quad +20^{Cal},6$$

Cette réaction totale dégageant de la chaleur, elle peut

s'accomplir sous l'influence d'une force électromotrice aussi minime que l'on voudra; c'est-à-dire que l'action secondaire s'ajoute à l'action fondamentale, d'après la loi que j'ai établie il y a quelque temps (ce Volume, p. 98, 101, 103, 106).

On s'explique ainsi les deux modes distincts de décomposition électrolytique de l'eau oxygénée et leur corrélation avec les forces électromotrices qui déterminent chacun d'eux. Ajoutons d'ailleurs que deux modes d'électrolyse distincts peuvent coexister, comme je l'ai montré par l'étude de l'électrolyse du sulfate de fer et du sulfate de manganèse (ce Volume, p. 102). La coexistence se traduit ici par la variation des rapports de volume entre l'hydrogène et l'oxygène dégagés. Ces volumes ne sauraient malheureusement être comparés avec ceux qui se dégageraient dans un voltamètre à eau acidulée, placé dans le même circuit, parce qu'une portion de l'eau oxygénée se décompose indépendamment du courant.

3° Si l'on emploie une force électromotrice plus grande encore et capable de décomposer l'eau acidulée (ce qui exige $34^{Cal},5$), le rapport de l'hydrogène et de l'oxygène tend à s'accroître en vertu de cette troisième réaction, dont les effets s'ajoutent avec ceux des deux autres ([1]); mais une partie de l'hydrogène demeure toujours absorbée par l'eau oxygénée ([2]). Ces phénomènes de réactions superposées et

([1]) Au contraire, la production de l'acide persulfurique, en quantité faible d'ailleurs, à cause de la dilution de la liqueur, tend à abaisser la dose de l'oxygène (*Annales de Chimie et de Physique*, 5e série, t. XIV, p. 537, et t. XXI, p. 181).

([2]) Les effets développés par de telles forces électromotrices, très supérieures à celles qui sont indispensables pour commencer le phénomène, sont complexes, puisqu'ils répondent à la résultante de trois réactions. On en trouvera une étude fort soignée dans le Mémoire de M. Schöne (p. 148), qui a employé de 1 à 10 couples Bunsen, mais sans avoir eu la pensée de rechercher la limite des forces électromotrices qui commencent la réaction.

simultanées, se développant chacune pour son compte, et sans annuler les précédentes, dès que la force électromotrice correspondante est présente, sont conformes, je le répète, à ceux que j'ai observés dans l'électrolyse des sels alcalins et métalliques.

RECHERCHES SUR LE PASSAGE DE L'ÉLECTRICITÉ A TRAVERS L'AIR RARÉFIÉ ;

PAR M. E. EDLUND.

§ 1.

Dans un précédent Mémoire [1], je réunissais, pour les comparer entre elles, les recherches faites, à des reprises différentes, par divers physiciens sur le passage de l'électricité dans les gaz en état de raréfaction, et j'essayais, entre autres, de démontrer que le vide est un conducteur de l'électricité, ou qu'il oppose une résistance insignifiante à la propagation de cette dernière. Ce résultat est en contradiction flagrante avec l'opinion généralement reçue jusqu'ici, d'après laquelle le vide est un parfait isolateur. La raison qu'un courant électrique est incapable de traverser le vide de Torricelli ne dépend pas de ce que le vide même est isolateur, mais du fait qu'il existe, au point de passage entre les électrodes et le gaz raréfié, un obstacle à la propagation de l'électricité, et que cet obstacle augmente à mesure que l'air se raréfie. Dès que le gaz a été suffisamment raréfié, l'obstacle en question est devenu si puissant, que le courant est incapable de le surmonter, et, comme

(1) *Mémoires (Handlingar) de l'Académie Royale des Sciences de Suède*, t. XIX, n° 2. — *Annales de Chimie et de Physique*, t. XXIV, p. 199 (1881). — *Phil. Mag.*, t. XIII, p. 1 (1882). — *Wiedemann Annalen*, t. XV (1882).

conséquence, de traverser l'air raréfié. Suivant ce mode d'interprétation, ce n'est donc nullement la résistance du gaz raréfié qui fait obstacle au passage du courant, mais il faut chercher cet obstacle au point de passage entre les électrodes et le gaz raréfié. S'il était possible d'introduire, de manière ou d'autre, le courant dans le vide sans l'aide des électrodes, il serait donc à même de le traverser sans peine. Les expériences faites jusqu'à ce jour sur le passage de l'électricité par des gaz raréfiés militent, suivant ma conviction intime, en faveur de la justesse de cette explication. Aussi, plusieurs physiciens ont-ils été amenés à constater qu'il existe effectivement, au point de passage entre les électrodes et le gaz raréfié, un obstacle spécial à la propagation du courant. Mais l'on n'a pas compris, selon moi, la vraie nature de cet obstacle, et l'on a tout aussi peu essayé de démontrer que la grandeur en augmente avec la raréfaction du gaz ; en outre, on ne lui a pas attribué l'importance qui lui revient à un si haut degré.

Le résultat du Mémoire mentionné plus haut, en ce qui concerne l'objet du travail actuel, peut se résumer comme suit : Si r est l'obstacle à la propagation de l'électricité qui se trouve au point de passage entre les électrodes et le gaz, r_1 la résistance électrique dans une colonne de gaz de l'unité de longueur, et l la distance entre les électrodes, $r + r_1 l$ sera la somme de la résistance que l'électricité doit surmonter pour passer d'une électrode à l'autre. De ces deux termes, r augmente continuellement à mesure que le gaz se raréfie, tandis que, pendant le même temps, r_1 subit une diminution incessante. D'une interprétation judicieuse des expériences qui ont été faites, et principalement de celles de Hittorf, il résulte que l'augmentation de l'une de ces quantités et la diminution de l'autre continuent jusqu'à ce que le gaz soit parvenu à la plus grande raréfaction qu'il soit possible d'obtenir par le moyen de la

pompe à mercure employée. Dans l'espace vide d'air, r reçoit une valeur telle qu'il est impossible au courant de la surmonter. Si donc le courant ne peut traverser le vide, ce n'est pas par la raison que la valeur r_1 de cette résistance est devenue trop grande, mais parce que r a augmenté à un degré tel que le courant est hors d'état de le surmonter. Plusieurs propriétés des gaz par rapport au passage de l'électricité montrent que cette interprétation de la résistance qu'ils opposent à la propagation de cette dernière est effectivement la seule vraie.

J'ai formulé, dans mon Mémoire susmentionné, l'opinion que l'obstacle principal rencontré par le courant électrique à la surface de passage entre les électrodes et le gaz raréfié est dû à une force électromotrice produisant un courant en sens inverse du courant principal. Il sera démontré plus loin, par la voie expérimentale, que c'est effectivement le cas, et que, du moins quand la raréfaction a atteint une certaine limite, cette force subit une augmentation continue si l'on poursuit encore davantage la raréfaction. Mais, avant de passer à l'exposé des expériences effectuées, il sera convenable d'appeler d'abord l'attention sur les circonstances suivantes :

J'ai démontré, dans ma *Théorie unitaire des phénomènes électriques*, que la résistance subie par un courant électrique dans son passage à travers un conducteur solide ou liquide doit être proportionnelle à l'intensité du courant ([1]). Ainsi que je l'ai fait voir dans ce travail, l'admission, considérée jusqu'ici comme juste, que la résistance serait indépendante de la force du courant, conduit effectivement à des conclusions absurdes, tandis que l'admission que la résistance du conducteur est proportion-

---

([1]) *Théorie des phénomènes électriques* [*Mémoires* (*Handlingar*) *de l'Acad. des Sciences de Suède*, t. XII, n° 8].— *Pogg. Annalen*, t. CXLVIII, p. 421 (1873). — *Phil. Mag.*, (4), t. XLVI. — Voir aussi *Ann. de Chim. et de Phys.*, 4e série, t. XXVIII, p. 201, et 5e série, t. VII, p. 342.

nelle à l'intensité du courant se trouve en pleine conformité avec les expériences faites jusqu'ici, et conduit à des résultats vérifiés par l'expérience. Ce qui vient d'être dit s'applique aux corps tant solides que liquides, mais non aux gaz à une température ordinaire, comme le montrera, entre autres, la considération suivante : Pour qu'un courant partant d'un électromoteur soit à même de traverser un conducteur solide ou liquide, il n'est pas besoin d'une force électromotrice déterminée chez l'électromoteur. Quelque minime que soit cette force, le courant passera toujours, quoique ce dernier devienne naturellement plus petit à mesure que la force électromotrice diminue ou que la résistance du conducteur augmente. Si, dans tous les cas, le courant est à même de traverser le conducteur, cela dépend évidemment de ce que la résistance effective est proportionnelle à l'intensité du courant, et que, dès lors, cette résistance est minime quand l'intensité du courant est minime. Pour que le courant soit à même de traverser un corps gazéiforme, il faut, au contraire, une force électromotrice déterminée, ou, ce qui revient au même, il est nécessaire que l'électromoteur soit en état de produire une certaine tension sur les électrodes. Si la force électromotrice est inférieure à cette limite, l'expérience démontre que le gaz peut être considéré comme un parfait isolateur. Il suit évidemment de là que la résistance des gaz ne peut être proportionnelle à l'intensité du courant. Or, si l'on admet que la résistance électrique des gaz est indépendante de l'intensité du courant, il est, au contraire, possible d'expliquer, avec la facilité la plus grande, les propriétés dont, suivant les expériences des dernières années, les gaz font preuve quand le courant les traverse ([1]), savoir : que la quantité de chaleur engendrée

---

([1]) *Annexe* (*Bihang*) *des Mémoires* (*Handlingar*) *de l'Academie des Sciences de Suède*, t. VI, n° 7 (1881). — *Wied. Annalen*, t. XV (1883). — *La Lumière électrique*, fevrier 1882. — *Phil. Mag.*, t. XIII, p. 200 (1882).

est proportionnelle à l'intensité du courant, non au carré de cette intensité; que la résistance dans une colonne de gaz est indépendante de la section de celle-ci; que la différence entre les tensions électroscopiques de deux points situés à distance l'un de l'autre est proportionnelle à la résistance entre ces mêmes points, non à cette même résistance multipliée par l'intensité du courant, etc. Tout mène, par suite, à la conclusion que la résistance électrique des gaz est indépendante de l'intensité du courant, naturellement, toutefois, en admettant que le courant ne modifie pas d'une manière sensible la composition, la température ou la densité du gaz.

Soient

i l'intensité du courant dans un circuit fermé, composé exclusivement de parties solides et liquides;
E la force électromotrice de l'électromoteur;
n la grandeur de la surface de ce dernier;
L la longueur totale du circuit;
r sa résistance à l'unité de l'intensité du courant.

On aura, pour la détermination de cette intensité, l'équation différentielle ([1])

$$L\frac{di}{dt} = nE - nri.$$

Si l'on intègre cette équation, on obtiendra, dans le cas où le courant aura été fermé assez de temps pour que l'intensité en ait pu devenir constante, $i = \frac{E}{r}$, c'est-à-dire la loi connue de Ohm.

Quand, au contraire, le circuit contient en outre un conducteur gazéiforme dont la résistance est R, l'équation

([1]) *Pogg. Ann.*, t. CXLVIII, p. 421. — *Phil. Mag.*, t. XLVI. — *Ann. de Chim. et de Phys.*, 5e série, t. VII, p. 350.

différentielle deviendra

$$L\frac{di}{ds} = nE - nR - nri,$$

dont l'intégrale correspondante est

$$I = \frac{E - R}{r}.$$

La résistance R *du gaz a donc sa place dans le numérateur au lieu du dénominateur,* comme on serait disposé, sans plus proche examen, à la placer d'après la formule ordinaire de Ohm. On voit donc, en vertu de ce qui a été dit plus haut, que E doit être plus grand que R pour qu'il puisse naître un courant.

§ 2.

On employa dans les expériences : un électrophore de Holtz à disque rotatoire double, dont la manivelle était tournée, avec une vitesse constante, régulièrement une fois en deux secondes ; un galvanomètre à réflexion d'une construction déjà décrite auparavant ([1]), et spécialement applicable aux décharges électriques, dont la bobine se composait de 40 tours d'un fil de cuivre de 1^{mm},3 de diamètre, entouré de gutta-percha ; une machine pneumatique à mercure de Töpler, de la construction améliorée de Bessel-Hagen ([2]), ainsi qu'un appareil d'induction de Ruhmkorff, qui ne pouvait toutefois donner que des étincelles très courtes dans un espace rempli d'air. L'intensité du courant induit se mesurait par le moyen d'un magné-

---

([1]) *Bulletin* (*Ofversigt*) *des travaux de l'Académie des Sciences pour* 1868. — *Pogg. Annalen*, t. CXXXVI (1869). — *Annales de Chimie et de Physique* (4), t. XVII. — *Phil. Mag.* (4), t. XXXVIII.

([2]) *Wied. Annalen*, t. XII, p. 425 (1881). — *Ann. de Chim. et de Phys.*, 4e série, t. XIII, p. 450; t. XIV, p. 193; t. XV, p. 479, et 481 (1868).

tomètre dont les déviations étaient lues à l'aide d'une lunette et d'une échelle.

J'ai prouvé, il y a plusieurs années, par la voie expérimentale, qu'il existe dans l'arc voltaïque, aussi bien que dans l'étincelle électrique, une force électromotrice envoyant un courant en sens inverse de celui provoqué par cette force ([1]). Afin de le distinguer d'autres courants, ce courant a reçu le nom de *courant de disjonction*. Le résultat précité a été, pour ce qui concerne l'étincelle électrique, constaté par Sundell au moyen d'une série d'expériences détaillées ([2]). Dans ces expériences, l'étincelle électrique était formée dans un espace rempli d'air. Une recherche que j'opérai plus tard a montré que la force découverte par moi dans un espace rempli d'air existait aussi quand l'air était raréfié; mais les ressources dont je disposais à cette époque m'empêchèrent de pousser la raréfaction de l'air à un degré suffisant, et il n'était pas non plus dans le programme de mes recherches de consacrer alors une plus grande attention à cette matière ([3]). Je vais donc montrer maintenant, en suivant la même méthode que celle dont je me servais déjà en 1868, la manière dont la force électromotrice de l'étincelle se modifie avec la densité de l'air. Des expériences faites, je ne citerai, afin de ménager l'espace, que celles strictement nécessaires pour fournir une démonstration complète.

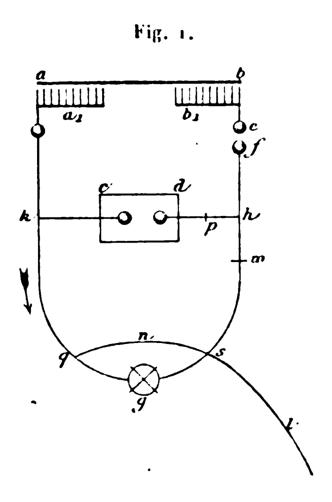
([1]) *Bulletin* (*Ofversigt*) *des travaux de l'Académie des Sciences pour* 1867 *et* 1868. — *Pogg. Ann.*, t. CXXXI, CXXXIV, p. 250 et 337. — *Phil. Mag.*, t. XXXVI et XXXVII.

([2]) *Pogg. Ann.*, t. CLXV.

([3]) Dans une Communication à l'Académie des Sciences de Paris (*Comptes rendus*, t. XCII, p. 710; 1881), M. Le Roux énonce que ma recherche sur l'arc voltaïque a uniquement conduit au résultat que l'arc ne se comporte pas exclusivement comme une simple résistance, et il donne ensuite une preuve qu'il y existe effectivement une force électromotrice. Or cette preuve est identique à celle dont je me suis servi en 1867 pour démontrer l'existence de la même force.

Dans la *fig.* 1, *ab* représente l'électrophore, et a_1 et b_1 les deux peignes récepteurs, dont a_1 est en relation métallique avec le point *k*, et b_1 avec la boule de laiton *c*. A proximité de cette dernière est installée une autre boule de laiton *f*, de laquelle une électrode se rend au point *h*. L'espace dans lequel l'air doit être raréfié est représenté par *cd* et se trouve relié avec les points *h* et *k*. De ces derniers points partent en outre des électrodes au

Fig. 1.



galvanomètre *g*, devant lequel les fils sont reliés entre eux par un pont *n* offrant une résistance convenable. On verra plus loin la destination de ce pont : *l* est un fil de cuivre en relation avec la terre et dérivant l'électricité statique qui, pouvant être restée dans le galvanomètre après les décharges, serait de nature à provoquer sur l'aiguille aimantée une influence électroscopique.

Quand l'électrophore est mis en rotation, les étincelles sautent entre les boules *e* et *f*, et l'aiguille aimantée du galvanomètre *g* donne une déviation. Si l'on continue la rotation pendant un temps suffisant, la déviation devient constante ; on n'attendait toutefois pas l'arrivée de ce

moment, mais l'on déterminait la grandeur de la déviation en observant les degrés de l'échelle auxquels l'aiguille aimantée s'en retournait dans ses oscillations, puis l'on prenait une moyenne de ces degrés. Plusieurs moyennes pareilles étaient prises pour chaque détermination. Si, comme la figure l'indique par des flèches, le courant positif part du peigne récepteur a_1, ce courant se divise en k, après quoi une partie traverse l'espace d'air raréfié, tandis que, de l'autre partie, une certaine quantité passe par le pont n, et la quantité restante par les spires du galvanomètre. Quand, au contraire, la conduite est interrompue entre le point k et l'espace d'air raréfié, le courant entier passe à q et s'y divise entre le galvanomètre et le pont. Toutes les séries d'observations exécutées ont concordé en ceci, que si la conduite entre k et l'espace d'air raréfié était interrompue, et que, par suite, la décharge entière passât à q et s'y partageât entre le pont et le galvanomètre, la dérivation n'était que de 1 à $1^{\text{div}},5$ de l'échelle; si, au contraire, la décharge se divisait en k, et qu'elle passât en partie par l'air raréfié, la déviation pouvait s'élever jusqu'à 50 divisions de l'échelle, quoique l'on eût pu s'attendre à un chiffre inférieur, vu qu'en ce cas une partie plus faible de la décharge passait par le galvanomètre.

Il s'agit maintenant de savoir à quelle cause il faut attribuer la circonstance que les déviations devenaient plusieurs fois plus grandes dans un cas que dans l'autre. La première chose à laquelle la pensée s'arrêtera peut-être, c'est que la décharge est oscillatoire. On pourrait dire alors : à la première oscillation, l'electricité positive se décharge, sans se partager en k, par le pont n et le galvanomètre, pour arriver à la boule f. Quant à la seconde oscillation, un peu plus faible que la première, l'électricité retourne; elle prend son chemin en h exclusivement, par l'espace à air raréfié; à la troisième oscillation, elle

passe de nouveau exclusivement par le galvanomètre et le pont, tandis qu'à la quatrième elle ne se décharge que par l'espace d'air raréfié, et ainsi de suite. De cette façon les déviations seraient plus grandes lorsque k se trouve en relation métallique avec l'espace d'air raréfié que lorsque la relation entre eux est interrompue. Mais l'on reconnaîtra facilement qu'une décharge oscillatoire de cette espèce est absolument impossible. On a trouvé la même direction et la même grandeur de déviation soit que le point d'interruption entre les boules e et f se trouvât auprès de b_1, comme l'indique la figure, ou qu'il fût placé auprès de a. On peut donc dire que tout est symétrique autour de l'espace d'air raréfié, et il n'existe dès lors aucune raison valable pour que l'électricité, en passant de gauche à droite, fût amenée à choisir un autre chemin que quand elle se rend de droite à gauche. On trouvera du reste plus loin des preuves démontrant que la décharge oscillatoire ne peut être la cause des grandes déviations mentionnées plus haut.

D'autres personnes seront peut-être disposées à admettre que la raison des grandes déviations, lorsque le point h est relié à l'espace d'air raréfié, est due à la naissance de courants d'induction lors de la décharge dans la bobine du galvanomètre ou sur un autre point du circuit fermé, et que c'est à ces courants qu'il faut attribuer les déviations précitées. Or il sera fourni également plus loin des preuves que les grandes déviations ont tout aussi peu à faire avec les courants induits. On est donc forcé d'admettre qu'il doit y avoir dans l'étincelle électrique une force électromotrice propre, envoyant un courant en sens inverse de la décharge. Comme j'avais démontré auparavant que l'arc voltaïque est le siège d'une force électromotrice, il était en réalité facile de prévoir qu'il devait aussi exister une force pareille dans l'étincelle électrique.

Expérience 1. — Aux deux bouts d'un tube de verre

de 20^{mm} de diamètre et de 60^{mm} de longueur étaient installées des électrodes d'aluminium. La distance entre les points extrêmes de ces fils comportait 5^{mm}. Un tube de verre de la même condition contenait des électrodes de laiton, dont les extrémités étaient munies de boules du même métal; la distance entre les points les plus rapprochés de ces dernières s'élevait également à 5^{mm}. Les tubes étaient reliés avec la pompe pneumatique à mercure, et par suite l'air offrait la même densité dans tous les deux. La distance entre les boules *e* et *f* de l'électrophore était de 10^{mm}. En *w* se trouvait intercalé un rhéostat présentant une résistance de $7^{ohms},75$. Ce rhéostat se composait d'un fil fin d'argentan, enroulé sur quatre colonnes de verre, chaque tour de spire étant suffisamment éloigné du tour voisin pour empêcher, à la décharge, une induction appréciable. On obtint de la sorte les déviations suivantes :

	Déviations en divisions de l'échelle	
Pression de l'air en millimètres.	avec les boules de laiton.	avec les pôles d'aluminium.
561,7	14,1	11,8
353,0	9,3	10,3
249,0	8,8	7,7
138,9	5,2	4,6
72,2	3,4	2,9
29,5	1,7	3,0
6,5	1,5	3,8
4,4	3,0	8,2
2,0	13,3	16,3

Quand la relation entre *k* et l'espace d'air raréfié était interrompue, de façon que la décharge entière de l'électrophore devait se partager entre le pont *n* et le galvanomètre, on obtenait une déviation de $1^{div},5$ de l'échelle. Dans les expériences citées, une partie de la décharge passait par l'espace d'air raréfié, de sorte que la déviation provenant de la

quantité d'électricité qui venait directement de l'électrophore ne pouvait guère s'élever à plus de 1^{div} de l'échelle. Si l'on soustrait cette déviation des chiffres donnés ci-dessus, on obtient les déviations produites par la force électromotrice qui se trouve dans l'étincelle.

La résistance d'une colonne de gaz étant indépendante de la section de cette colonne, mais devant, par contre, être proportionnelle à la longueur de la colonne, la résistance de l'étincelle peut s'exprimer par $r_1 l$, terme dans lequel r_1 désigne la résistance de l'unité de longueur, et l la longueur. Si l'on représente par e la force électromotrice de l'étincelle, et par m la résistance du reste du circuit fermé, il faudra, suivant ce qui précède (après déduction de 1^{div} de l'échelle), que les déviations obtenues soient proportionnelles à $\frac{e - r_1 l}{m}$. Les expériences résumées ci-dessus montrent que la différence $e - r_1 l$ diminue quand la pression de l'air descend de 562^{mm} à 29^{mm} environ, mais qu'ensuite elle augmente de nouveau à mesure que la pression descend à 2^{mm}. Or les expériences qui précèdent montrent uniquement la manière dont la différence entre e et $r_1 l$ varie avec la pression, et non les modifications que subit chacune de ces grandeurs.

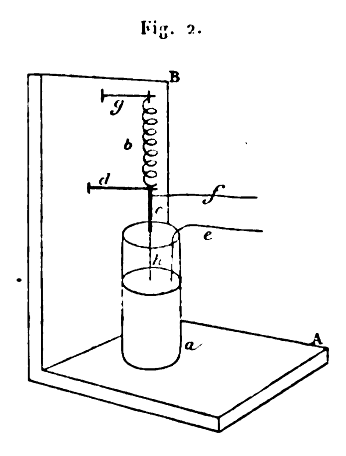
Avant d'aller plus loin, il y a lieu de fixer l'attention sur les circonstances suivantes. Quand il se forme une étincelle électrique entre des électrodes métalliques dans de l'air d'une grande densité, la température du circuit de l'étincelle s'élève, comme on le sait, à un degré tel, que les métaux sont transportés à l'état gazeux d'une électrode à l'autre. L'air s'échauffe donc considérablement, et se mélange en outre de vapeurs métalliques. Or on sait, d'un autre côté, par les recherches de M. Edm. Becquerel, dont les expériences de Hittorf ont confirmé la justesse, qu'à une haute température les gaz deviennent relativement de bons conducteurs. Par suite, il est impossible de déduire,

d'expériences exécutées à une densité considérable de l'air, ce que pourrait être la valeur de la conductibilité au même degré de densité, si l'air avait conservé sa température sans modification. Avec une densité plus grande de l'air, les électrodes sont aussi déchirées par le courant, et comme il est alors très probable, ainsi que j'essayais déjà de le démontrer dans mes premières recherches sur la force électromotrice en question, que *e* en dépend en partie, il n'est pas possible non plus de tirer, d'expériences faites à une densité considérable de l'air, des conclusions sûres concernant la dépendance de cette force de la densité de l'air, quand le déchirement précité n'a pas lieu. Si, au contraire, l'air est fortement raréfié, il n'est, comme l'ont prouvé des expériences parfaitement sûres, que très faiblement échauffé par le courant électrique, et les électrodes restent intactes ou ne sont que très faiblement attaquées par le courant. Afin de déterminer la dépendance dans laquelle la force électromotrice et la résistance se trouvent vis-à-vis de la densité de l'air, on est donc forcé de s'en tenir exclusivement aux observations faites à des raréfactions plus considérables de l'air.

Pour être à même de déterminer comment e et $r_1 l$ varient chacun pour soi avec la densité de l'air, il est nécessaire de procéder à une série d'observations dans lesquelles e et $r_1 l$ soient combinés entre eux d'une autre manière que dans la série précédente. A cet effet, on employa de la manière suivante un appareil d'induction de Ruhmkorf : après que l'on eut constaté la difficulté qu'il y avait à obtenir des déviations constantes quand on se servait de l'interrupteur de Foucault appartenant à l'appareil, on n'utilisa qu'un seul des courants induits naissant à l'ouverture du courant inducteur, et ce courant fut mesuré par le moyen d'un magnétomètre sensible. Si le courant inducteur conserve son intensité sans modification, les courants induits ne subissent, à l'ouverture, aucune modification

au point de vue de la quantité, de quelque manière que l'ouverture se fasse. Si le circuit du courant induit ne se compose que de conducteurs solides et liquides, les courants induits produisent aussi des déviations de grandeur égale sur un galvanomètre inséré dans le circuit. Quand, au contraire, le circuit du courant induit est interrompu, de

Fig. 2.



façon que le courant soit forcé de traverser une étendue d'air, il est nécessaire que l'ouverture ait toujours lieu parfaitement de la même façon, pour que les déviations soient égales. Après quelques tentatives infructueuses, cela put se faire à l'aide d'un ressort spiral, agencé de la manière qu'indique la *fig.* 2 ci-jointe. AB est un support en bois, sur lequel est posé un bocal de verre *a*, à moitié rempli de mercure. Sur la surface du mercure est posée une plaque d'ébonite percée à son centre. En *g* est fixé l'un des bouts d'un ressort spiral *b*, en acier, l'autre bout portant un petit cylindre en fer *c*, à l'extrémité opposée duquel est soudé un mince fil de platine *h*. Quand le ressort spiral est tenu en tension par le bras de levier *d*, le fil de platine descend jusqu'au mercure par le trou de la plaque d'ébonite. L'une des électrodes de la pile qui

produit le courant inducteur est enfoncée dans le bocal de mercure, et l'autre est fixée au cylindre de fer, au lieu de l'être à g, afin que le ressort spirale ne soit pas échauffé, ni, par suite, son élasticité modifiée au passage du courant. Quand on écarte maintenant le levier, le mince fil de platine est relevé du mercure, et le courant se trouve alors, à des expériences successives, interrompu avec une uniformité telle que les courants qui traversent l'air raréfié donnent des déviations d'égale grandeur sur le magnétomètre.

Expérience 2. — La pile qui produisait le courant inducteur se composait de six éléments de Bunsen. Le tube de verre renfermant l'espace d'air raréfié était le même que dans l'expérience 1, avec des électrodes d'aluminium placées à 5^{mm} de distance l'une de l'autre. Le passage du courant induit par l'air raréfié donna les déviations suivantes sur le magnétomètre :

Pression du gaz.	Déviations.
89,8 mm	25,8
79,6	28,0
65,7	29,6
58,6	33,0
39,0	38,8
31,1	41,7
18,9	35,0
8,2	30,0
2,9	19,1
0,58	15,9
0,12	0,0

Cette série ressemble à celles obtenues auparavant plusieurs fois par d'autres physiciens. A une pression supérieure de l'air, le courant est faible ; il s'élève à un maximum à une certaine pression inférieure, pour diminuer ensuite de nouveau si la raréfaction augmente ultérieure-

ment. C'est de séries pareilles d'expériences que l'on a voulu conclure, entre autres, que la résistance électrique de l'air diminue avec la pression, jusqu'à ce que l'on arrive à une certaine limite, passé laquelle cette résistance augmente de nouveau si la raréfaction continue à augmenter, et devient infiniment grande dans le vide. Je ferai seulement observer ici, à titre préalable, que la série des déviations de l'expérience 2 peut être considérée en général comme une espèce de renversement de la série de l'expérience 1. Dans cette dernière série, les déviations sont considérables à des pressions plus hautes de l'air, et diminuent ensuite jusqu'à ce que la pression soit descendue à environ 30^{mm}, après quoi elles recommencent à augmenter si l'accroissement de la raréfaction continue. Dans la série 2, c'est l'inverse qui se présente, en ce que le maximum y survient à une pression d'environ 30^{mm}.

Si l'on désigne par E la force électromotrice de l'appareil d'induction; par e la force électromotrice de l'étincelle dans l'espace d'air raréfié; par $r_1 l$, comme auparavant, la résistance de l'air, et par m la résistance qu'oppose le reste du circuit fermé, il faudra, d'après ce qui précède, que les déviations soient proportionnelles à $\frac{E - e - r_1 l}{m}$ [1].

---

(1) Les déviations obtenues à des pressions différentes peuvent être considérées comme provenant de l'action réunie de deux courants distincts, savoir : 1° le courant qui serait produit par l'appareil d'induction dans le cas où l'espace d'air raréfié ne posséderait pas de force électromotrice, mais opposerait uniquement une résistance à la propagation du courant : comme cette résistance diminue à mesure qu'augmente la raréfaction, le courant en question augmenterait peu à peu avec cette dernière; 2° le courant de disjonction dû au passage du premier par l'air raréfié, et allant en sens opposé de celui-ci. Si l'on soustrait le courant de disjonction du courant précité, la résultante parviendra à son maximum à la pression à laquelle ce dernier courant aura son maximum. Or les observations fournies par les expériences 1 et 2 font voir que, dans la première, le minimum se trouve à peu près à la même pression que le maximum dans la dernière. On peut dès lors en tirer la conclusion que,

Si l'on exclut du circuit l'espace d'air raréfié, l'intensité du courant s'exprimera par $\frac{E}{w}$. Cette intensité, qui fut mesurée plusieurs fois entre les observations de la série 2, resta constante tout le temps avec des variations insignifiantes. La déviation était trop grande pour pouvoir être mesurée par le magnétomètre sans que l'on plaçât devant ce dernier un pont destiné à produire le partage du courant. On trouva, par le calcul, que, sans l'emploi du pont, la déviation aurait été de 1^{div},300 d'échelle. Si l'on soustrait de ce chiffre les déviations observées dans la série 2, les restes obtenus seront proportionnels à $\frac{e + r_1 l}{m}$.

On obtient ainsi :

Pression de l'air.	$\frac{e + r_1 l}{m}$.
89,8	1274,2
79,6	1272,0
65,7	1270,4
58,6	1267,0
39,0	1261,2
31,1	1258,3
18,9	1265,0
8,2	1270,0
2,9	1280,9
0,58	1284,1
0,12	1300

Comme, entre les pressions 31,1 et 0,58, les déviations

quand on faisait servir, dans l'expérience 2, l'appareil d'induction à la formation du courant, il se produisait aussi, dans l'espace d'air raréfié, un courant de disjonction similaire à celui de l'expérience 1. Mais, dans l'expérience 2, le courant de disjonction produit dans le tube ne peut, on le comprendra sans peine, être attribué à une décharge oscillatoire quelconque, et dès lors on n'est pas autorisé non plus à voir dans une décharge de cette nature la cause des grandes déviations données par l'expérience 1.

ne varient que d'environ 2 pour 100, on peut les considérer comme étant approximativement constantes. Si l'on désigne par k cette déviation invariable, et si a est une constante, on pourra dès lors poser $e + r_1 l = ak$ pour la pression située entre ces limites. Si l'on nomme x la déviation variable, entre les mêmes limites de la série 1, et si b est une autre constante, on peut écrire $e - r_1 l = bx$, d'où l'on conclut $e = \frac{ak + bx}{2}$ et $r_1 l = \frac{ak - bx}{2}$. Les observations montrant que x augmente rapidement avec la raréfaction, on obtient les résultats suivants de ces deux séries d'observations : *Si l'on prend pour point de départ le degré de densité de l'air auquel le courant induit présente son maximum, la force électromotrice* E *augmente avec l'accroissement ultérieur de la raréfaction, tandis que, au contraire, la résistance électrique de l'air subit une diminution continue pendant le même temps*. Dans l'espace d'air raréfié dont on se servait ici, la résistance de l'air diminuait approximativement d'une quantité égale à l'accroissement de la force électromotrice quand on augmentait la raréfaction de l'air.

Si l'on rend la distance l entre les électrodes plus grande que ce n'était le cas dans les expériences précédentes, la diminution de $r_1 l$, toutes les autres conditions restant égales, devra, quand on diminue la densité, évidemment être plus grande que lorsque l est plus petit. Il peut donc facilement arriver, si l est suffisamment grand, que $r_1 l$ subisse, quand on augmente la raréfaction, une diminution supérieure à l'accroissement de e, et que, par suite, la somme $e + r_1 l$ continue à diminuer avec la pression. En ce cas, le maximum du courant induit, s'il se produit un maximum, se trouvera à une pression inférieure à celle des observations précédentes. Dans les expériences de Morren, la distance entre les électrodes comportait 240^{mm}, et il faut très probablement attribuer à cette cause la cir-

constance qu'il trouva le maximum du courant à une pression aussi basse que 1^{mm} ou légèrement au-dessous.

Pour déterminer les variations de la somme $e + r_1 l$ à des pressions diverses de l'air, on se servit encore d'un autre procédé, incapable cependant de donner un résultat aussi exact que les expériences avec le courant induit. On employa à cet effet un micromètre à étincelle, composé de deux boules de laiton introduites dans un tube de verre plus large, boules dont l'une pouvait être rapprochée ou éloignée à volonté de l'autre à l'aide d'une vis micrométrique, la distance qui les séparait se lisant au moyen d'une échelle graduée. Le micromètre à étincelles et le tube de verre, avec électrodes d'aluminium, employés dans l'expérience précédente, furent reliés à l'électrophore de la manière indiquée par la *fig.* 3 ci-jointe. La distance entre

Fig. 3.

les électrodes était toutefois maintenant de 30^{mm}, et non de 5^{mm} comme aux expériences précédentes. Du point *g*, relié à l'un des peignes récepteurs de l'électrophore, partent deux fils conducteurs se rendant à la boule de métal *f*, la même que celle désignée sous cette lettre dans la *fig.* 1. A l'un des fils est inséré, en *a*, le tube de verre qui doit contenir de l'air raréfié, et à l'autre est placé, en *m*, le micromètre à étincelles. Quand la distance était grande entre les boules du micromètre, la décharge passait exclusivement par l'espace d'air raréfié; si, au contraire, on les rapprochait d'une quantité suffisante, la décharge ne passait qu'en *m*, par le micromètre à étincelles. La distance

fut maintenant réglée de manière que les décharges successives passassent tantôt par a, tantôt par m. Pour ces cas, la somme $c + r_1 l$ mentionnée était considérée égale dans les deux tubes, et la distance entre les boules, laquelle constituait une mesure de la somme précitée, était lue sur l'échelle. On obtint les résultats suivants :

Expérience 3 :

Pression de l'air.	Distance entre les boules.
mm	mm
46,5	1,31
25,1	1,31
17,5	1,36
13,0	1,25
6,4	1,14
4,0	1,10
2,3	1,10
0,8	1,15
0,007	2,33

Expérience 4. — On remplaça dans cette expérience les électrodes d'aluminium par des électrodes de platine, et leur distance respective fut portée à 30^{mm}. On trouva les distances suivantes entre les boules du micromètre suivant la modification de la pression de l'air dans l'espace d'air raréfié.

Pression de l'air.	Distance entre les boules.
mm	mm
117,5	1,30
91,2	1,20
68,3	1,15
21,0	1,15
14,1	1,12
8,0	1,10
6,1	0,95
3,0	1,00
2,38	1,05
0,2	1,40

Dans ces deux dernières séries, le minimum se trouve plus bas que pour la série 2, savoir, dans la première, entre une pression de 2^{mm} et de 4^{mm}, et, dans la seconde, à 6^{mm}. Il faut probablement attribuer ce fait à ce que la distance entre les électrodes n'était pas de 5^{mm}, comme dans la série 2, mais de 30^{mm}. Si, du reste, on augmente la pression du minimum à un degré supérieur, la valeur augmente plus promptement quand la distance est plus grande que quand elle plus petite.

Expérience 5. — L'objet de cette expérience était de déterminer si la force électromotrice *e* est dépendante de la quantité d'électricité traversant l'étincelle dans l'espace d'air raréfié. Les électrodes se composaient de fils de platine, entre lesquels la distance comportait 30^{mm}. Pression de l'air : $1^{mm},8$. En insérant en *w* (*fig.* 1) un rhéostat dans le fil qui se rendait au galvanomètre, on obtenait une déviation de $12^{div},6$ de l'échelle; si, au contraire, le rhéostat était placé, en *p*, dans le fil se rendant à l'étincelle, la déviation ne s'élevait plus qu'à $7^{div},1$ d'échelle. Quand le rhéostat était exclu du circuit, la déviation comportait jusqu'à 42^{div} d'échelle. Si l'on intercalait le rhéostat en *w*, la quantité d'électricité passant par l'étincelle était naturellement plus grande que quand la même résistance était installée en *p*, quoique la résistance totale du circuit fermé fût la même dans les deux cas. *Par conséquent, la force électromotrice augmente avec la quantité d'électricité qui traverse l'étincelle. Ces observations montrent en outre,* comme l'on pouvait, du reste, s'y attendre, *que l'intensité du courant diminue si l'on insère une résistance dans le circuit fermé.*

Pour le cas où un courant constant, venant, par exemple, d'une pile galvanique douée d'une puissance suffisante, traverse l'espace d'air raréfié, et y produit une force électromotrice *e*, il faut se garder de tirer, du résultat précédent, la conclusion que *e* augmente ou diminue avec l'in-

tensité du courant. J'ai démontré, tout au contraire, dans une recherche précédente sur la force électromotrice de l'arc voltaïque, que la force précitée est indépendante de l'intensité du courant auquel l'arc est dû. C'était uniquement dans le cas où l'on se servait d'un courant si faible qu'il était tout juste à même de produire un arc que la force électromotrice paraissait avoir diminué d'une minime quantité pour 100 (1). S'il en est autrement lorsque les expériences portent sur l'étincelle électrique, cela doit dépendre d'autres conditions. Quand, sous la forme de décharges discontinues, l'électricité traverse l'espace d'air raréfié, et que la quantité d'électricité qui a passé de la manière indiquée dans l'expérience précédente est augmentée ou diminuée, il se peut que non seulement la durée des étincelles séparées, mais aussi les courbes indiquant l'augmentation de l'électricité au commencement de la décharge et son décroissement à la fin de cette dernière, subissent des modifications. La force électromotrice e dépend très probablement de ces circonstances, et ne se trouve pas en relation directe avec la quantité même de l'électricité.

En 1868 déjà, lors de mes premières recherches sur la force électromotrice de l'étincelle électrique, j'avais trouvé que les déviations deviennent plus petites si l'on insère une bobine d'induction dans le circuit conduisant au galvanomètre. Dans ces expériences, l'étincelle était formée dans un espace rempli d'air. Des deux courants induits dus au passage de la décharge par la bobine, celui qui traversait l'étincelle dans la même direction que la décharge était donc seul en état de pénétrer l'étincelle, ou peut-être, pour m'exprimer plus correctement, ce courant traversait l'étincelle avec plus de facilité que le courant induit la traversant en sens contraire de la décharge. Comme il

(1) *Pogg. Ann.*, t. CXXXIII, p. 353. — *Ph. Mag.* (4), t. XXXV.

pouvait y avoir de l'intérêt à constater quels seraient les résultats d'une diminution de la pression de l'air dans l'espace où se produisait l'étincelle, il fut procédé à l'expérience suivante.

Expérience 6. — En *w* (*voir* la *fig.* 1) fut insérée une bobine d'induction composée d'un fil de cuivre entouré de gutta-percha, et enroulé en 40 tours de spire, puis l'on observa la déviation produite. On enleva ensuite la bobine d'induction, que l'on remplaça par un fil d'argentan ayant à peu près la même résistance que celle de la bobine d'induction, et la déviation obtenue fut observée de la même manière qu'auparavant. Quand il ne se formait aucune étincelle entre *c* et *d*, et que la décharge entière se partageait, par suite, entre le galvanomètre et le pont, la déviation comportait $1^{div},5$ d'échelle. On obtint de la sorte la série suivante à des pressions d'air différentes.

	Déviations		
Pression de l'air.	sans bobine.	avec bobine.	Différences.
mm	mm	mm	mm
0,24	1,75	1,85	+ 0,10
0,99	27,25	50,05	+ 22,80
1,55	23,55	37,15	+ 13,60
2,70	23,0	17,65	— 5,35
3,20	21,0	9,80	— 11,20
4,50	4,55	0,95	— 3,60
6,00	7,05	2,25	— 4,80
8,65	5,95	1,85	— 4,10

Il y a quelques circonstances importantes à observer dans cette série, laquelle était parfaitement conforme à une autre série qui n'est pas reproduite ici. Les déviations sans bobine d'induction augmentent en grandeur d'une pression de $4^{mm},50$ à $0^{mm},99$. La valeur $e - r_1 l$ subit donc une augmentation continue de la première

limite à la seconde. Or, entre ces limites, l'expression $e + r_1 l$ est à peu près constante suivant les séries 3 et 4. Il suit de là que e croît d'une façon continue entre les limites en question, tandis que $r_1 l$ subit au contraire une diminution continue. Si la pression descend à $0^{mm},24$, la somme $e + r_1 l$ augmente d'une façon notable suivant les séries 3 et 4. Or, quand on accroît la résistance du courant *kcdh* (voir *fig.* 1), la quantité d'électricité qui traverse l'espace d'air raréfié diminue, et il suit de là, suivant la série 5, que les déviations diminuent aussi. C'est là qu'il faut chercher la raison du fait qu'à la pression d'air de $0^{mm},24$ la déviation ne s'élève qu'à $1^{div},75$ de l'échelle. Cette série donne par suite le même résultat que l'expérience 1.

Les observations obtenues quand une bobine d'induction était insérée dans le circuit en w ou en p fournirent, au contraire, un résultat partiellement inattendu. Les déviations diminuèrent pour une pression entre les limites de $8^{mm},65$ et de $2^{mm},70$. Des deux courants d'induction, allant en sens contraire, dus au passage du courant de décharge par la bobine, celui qui traverse l'étincelle en sens inverse du courant de disjonction, et par suite aussi les spires du galvanomètre en sens opposé de ce courant, a la propriété de s'affirmer à titre principal ou exclusif. L'étincelle agit donc comme une espèce de soupape ; elle laisse passer l'un des courants d'induction, mais non l'autre, ou apporte du moins un obstacle plus grand au passage de l'un des courants qu'au passage de l'autre. Cela est parfaitement conforme à ce que j'ai trouvé être le cas lorsque l'étincelle est formée dans un espace rempli d'air (¹). C'était au contraire l'opposé qui se présentait

(¹) *Bulletin* (*Ofversigt*) *des travaux de l'Académie des Sciences pour* 1868. — *Pogg. Ann.*, t. CXXXVI. — *Annales de Chimie et de Physique* (4), t. XVII. — *Phil. Mag.* (4), t. XXXVIII.

à des pressions inférieures à $2^{mm},7$: les déviations devenaient alors plus grandes, c'est-à-dire que le courant le plus fort était celui qui traversait l'étincelle dans la *même* direction que le courant de disjonction. Cette propriété remarquable de l'étincelle dans l'espace d'air raréfié pourrait mériter une étude plus spéciale au moyen d'une recherche particulière.

Quand le courant de décharge passe par la bobine du galvanomètre, il se produit naturellement aussi dans cette bobine deux courants d'induction allant en sens contraire. Pour empêcher l'action de ces courants sur l'aiguille aimantée, il suffit d'insérer un fil de métal d'une résistance suffisante comme pont devant la bobine du galvanomètre ; en effet, la résistance de ce pont pouvant être beaucoup plus petite que la résistance totale de l'espace d'air raréfié, les courants induits, qui sont d'égale grandeur, mais de direction opposée, passent presque exclusivement par le pont et suppriment par suite leur action sur l'aiguille aimantée. On se convainquit, par le simple procédé suivant, que leur effet sur l'aiguille devenait effectivement insensible. Une bobine d'induction, à peu près de la même condition et de la même grandeur que celle du galvanomètre, fut installée en *w*. On vit alors les déviations diminuer considérablement si la pression était plus grande, mais augmenter quand la pression était plus petite. Quand, au contraire, on plaçait comme pont un fil de métal d'une résistance convenable devant la bobine d'induction, les déviations devenaient parfaitement égales, soit que la bobine d'induction fût insérée dans le circuit ou qu'elle en fût exclue. Comme, dans toutes les expériences, la bobine du galvanomètre était toujours munie d'un pont offrant une résistance convenable, le courant induit n'exerçait par conséquent aucune influence sensible sur les résultats obtenus.

Le courant électrique dû au passage de la décharge par

l'espace d'air raréfié a été exprimé par $\frac{e - r_1 l}{m}$, en conformité des raisons données dans les pages précédentes. Il y a lieu d'observer à cet égard que m, c'est-à-dire la résistance de la partie du circuit composée de fils métalliques, est infiniment petit par rapport à la résistance $r_1 l$ de l'air raréfié. L'expérience suivante a prouvé que le courant en question ne peut pas être calculé d'après la formule ordinaire de Ohm, $\frac{e}{m + r_1 l}$, ou bien, m pouvant être négligé comparativement à $r_1 l$, d'après la formule $\frac{e}{r_1 l}$.

Expérience 7. — Deux tubes de verre parfaitement semblables, munis à leurs extrémités d'électrodes consistant en fils de platine, furent reliés à la pompe pneumatique à mercure, de façon que la pression de l'air fût égale dans tous les deux. Les électrodes étaient recouvertes de tubes de verre jusqu'à la distance de 1^{mm} de leurs extrémités. La distance entre les électrodes comportait 5^{mm} dans l'un des tubes, et 6 fois cette somme, soit 30^{mm}, dans l'autre. Quoique les électrodes eussent été rendues aussi égales que possible, par suite d'une raison inconnue, la force électromotrice du tube, où la distance entre les électrodes s'élevait à 30^{mm}, était plus grande que dans l'autre. On obtint avec ces deux tubes les déviations suivantes à des pressions différentes de l'air :

Pression de l'air.	Déviations.	
	Distance 30^{mm}.	Distance 5^{mm}.
mm	mm	mm
0,23	5,6	2,6
0,73	17,8	14,5
1,15	16,9	16,1
2,13	5,5	9,1
5,40	3,2	5,8
8,13	1,6	2,2

Ainsi, aux pressions inférieures, allant de 0^{mm},23 à 1^{mm},15, le courant du tube, dans lequel la distance entre les électrodes comportait 30^{mm}, était plus grand que celui de l'autre tube ; c'était au contraire l'opposé qui avait lieu de la dernière des pressions mentionnées à celle de 8^{mm},13. Si l'on nomme e la force électromotrice du tube avec 5^{mm} de distance entre les électrodes, et e_1 celle de l'autre tube; si l'on désigne ensuite par $r_1 l$ la résistance du gaz dans le premier tube, et conséquemment par $6 r_1 l$ la force de résistance du second, on aura, d'après la loi de Ohm, $\frac{e}{r_1 l}$ et $\frac{e_1}{6 r_1 l}$. Les observations données ci-dessus montrent qu'à une pression de 0^{mm},73, par exemple, $\frac{e}{6 r_1 l} > \frac{e}{r_1 l}$. Si l'on passe de là à une pression plus considérable, comme par exemple à 5^{mm},4, e_1 et e devront être modifiés dans la même proportion, et par suite leur grandeur a cette pression exprimée par pe_1 et pe, cas auquel, d'après ce qui précède, p est inférieur à l'unité. Les résistances se modifient de la même manière en $n6r_1 l$ et $n r_1 l$, où n désigne un chiffre supérieur à l'unité. On obtient donc, à la pression supérieure, $\frac{pe_1}{n6r_1 l}$ et $\frac{pe}{n r_1 l}$; mais, quelques chiffres que représentent p et n, d'après ce qui a été dit plus haut, la première fraction doit être supérieure à la dernière. Les observations montrent, par contre, que la déviation, à une pression de 5^{mm},4 par exemple, est plus petite quand les électrodes sont à une plus grande distance l'une de l'autre que lorsqu'elles sont plus rapprochées. La loi de Ohm, dans sa forme originaire, n'est donc pas applicable aux cas où le courant passe par un corps gazeux.

Quand, au contraire, les intensités de courant sont proportionnelles à $e - r_1 l$ et $e_1 - 6r_1 l$, il n'existe aucune contradiction dans la circonstance qu'à la basse pression $e_1 - 6r_1 l > e - r_1 l$, en même temps qu'à la pression supérieure $pe_1 - n6r_1 l < pe - n r_1 l$.

Expérience 8. — Dans cette expérience sur le passage de l'électricité par l'air raréfié, l'une des électrodes consistait en un fil d'aluminium et la seconde en un fil de platine ayant à peu près la même épaisseur que le précédent. La décharge passait alternativement une fois du platine à l'aluminium, et la seconde fois de ce dernier au premier. Dans le circuit était inséré, en *w*, un rhéostat avec une résistance de $21^{ohms},5$. On obtint de cette façon les résultats suivants :

	Déviation, la décharge partant	
Pression de l'air.	de l'aluminium au platine.	du platine à l'aluminium.
mm	mm	mm
2,2	11,65	6,85
3,4	14,35	7,22
3,8	15,05	7,05
6,5	11,90	6,40
24,1	5,10	3,30
35,7	3,55	2,85

Si l'électricité ne traversait pas l'espace d'air raréfié, on obtenait une déviation de $1^{div},9$ d'échelle, quand la décharge de l'électrophore passait par le circuit du galvanomètre.

Le courant de disjonction était donc toujours plus petit quand la décharge passait du platine à l'aluminium que lorsqu'elle suivait la direction contraire. L'aluminium, comme pôle négatif de la décharge, donne par conséquent un courant de disjonction plus faible qu'un pôle négatif de platine. Comme à des pressions de l'air aussi faibles que les précédentes il n'est pas transporté de particules de métal à l'état gazeux de l'un des pôles à l'autre, l'air entre les pôles ne se trouve pas mélangé de particules étrangères pendant la décharge, et sa résistance $r_1 l$ n'en est dès lors pas dépendante, soit que la décharge passe de l'aluminium au platine ou qu'elle suive la direc-

tion contraire. La cause de la différence entre la grandeur du courant dans l'un et l'autre cas doit donc dépendre de la modification de la force électromotrice e. Les expériences qui ont été faites montrent que cette force est dépendante de la nature chimique des pôles, et en outre que les deux pôles jouent à cet égard un rôle essentiellement différent. Ces faits sont conformes aux observations de Hittorf, d'après lesquelles un courant induit traversant un espace d'air raréfié éprouve, au pôle négatif, une résistance notable, plus petite cependant si ce pôle consiste en aluminium que s'il est de platine (¹). Or, comme on l'a vu par ce qui précède, l'obstacle que rencontre le courant au pôle négatif ne se compose pas d'une résistance électrique dans la signification usuelle de ce terme, mais d'une force électromotrice tendant à envoyer un courant en sens contraire du courant principal.

On a observé que le pôle négatif est fortement échauffé dans un espace d'air raréfié, et que, toutes les autres circonstances restant égales, cet échauffement augmente avec la raréfaction de l'air. J'ai prouvé, dans un précédent travail, que, lorsqu'un courant traverse un électromoteur en sens opposé au courant que celui-ci tend à produire, il en résulte un développement de chaleur proportionnel à la force électromotrice multipliée par l'intensité du courant (²). Or, comme, d'après ce qui précède, la force électromotrice e qui se trouve dans l'étincelle augmente avec la raréfaction, il s'ensuit que la quantité de chaleur développée au pôle négatif doit augmenter quand la raréfaction augmente, ce qui est conforme aux résultats de l'expérience. Il y a lieu de faire observer ici que, dans l'arc voltaïque, c'est le pôle positif qui est le plus forte-

(¹) *Pogg. Ann.*, t. CXXXVI, p. 25 (1869).

(²) *Mémoires* (*Handlingar*) *de l'Académie Royale des Sciences de Suède*, t. XIV (1876). — *Pogg. Ann.*, t. CLIX. — *Phil. Mag.* (5), t. III. — *Ann. de Chim. et de Phys.*, 4ᵉ série, t. XVIII, p. 463.

ment chauffé, d'où l'on peut être autorisé à conclure que la force électromotrice existant, suivant des preuves irréfutables, dans l'arc voltaïque, a sa place propre au pôle positif. Cette force n'est pas de nature thermo-électrique, et elle n'est pas produite, comme l'admet M. Le Roux ([1]), par la circonstance que l'un des pôles est plus fortement échauffé que l'autre; c'est au contraire la force électromotrice qui est la cause de l'échauffement. Il a été prouvé que la force continue à exister, même si l'on chauffe avec un bec de Bunsen ou d'une autre façon le pôle négatif de l'arc voltaïque, de façon qu'il devienne encore plus chaud que le pôle positif ([2]).

Les recherches dont je viens de donner le résumé rapide confirment donc à tous égards les résultats auxquels m'a conduit déjà mon examen des observations d'autres physiciens sur le passage de l'électricité par des gaz raréfiés. Le maximum subi par l'intensité du courant à une certaine pression de l'air, quand un courant traverse un espace d'air raréfié, n'est dû, en aucune façon, comme on l'a généralement admis, à la raison que la résistance $r_1 l$ de l'air a son minimum à cette pression, et qu'elle augmente ensuite en grandeur avec l'accroissement de la raréfaction, mais bien à ce qu'elle peut se représenter par une somme $e + r_1 l$, qui possède alors sa valeur minima. Avec la continuation de la raréfaction, la résistance $r_1 l$ continue à diminuer, tandis que e croît incessamment. La circonstance mentionnée ci-dessus relativement au courant induit, savoir que ce courant possède son maximum de valeur à une certaine pression de l'air, ne fournit par suite aucun appui à l'allégation que, dans l'air fortement raréfié ou dans le vide, la résistance est assez grande pour

---

([1]) *Comptes rendus hebdomadaires des séances de l'Académie des Sciences*, t. XCII, p. 710 (1881).

([2]) *Bulletin* (*Ofversigt*) *des travaux de l'Académie des Sciences de Suède pour* 1878, p. 12. — *Pogg. Ann.*, t. CXXXIV. — *Phil. Mag.*, t. XXXVI.

empêcher le courant de traverser ce dernier. Ce n'est pas ici la résistance du gaz, mais la force électromotrice *e*, augmentant avec la raréfaction et liée aux électrodes, qui porte obstacle au passage du courant. Tout milite en faveur de l'admission que le vide oppose une résistance très faible à la propagation de l'électricité. On peut donc, sans l'emploi d'électrodes, par induction à distance ou par frottement à la surface d'un tube dans lequel l'air a été suffisamment raréfié pour rendre impossible le passage d'un fort courant d'induction entre les électrodes, provoquer sans peine dans ce tube un mouvement électrique assez considérable pour y produire un développement sensible de lumière. Or cela ne se pourrait pas si le gaz fortement raréfié ou le vide était un isolateur.

RECHERCHES RELATIVES AU PROTOXYDE D'ÉTAIN ET A QUELQUES-UNS DE SES COMPOSÉS;

PAR M. ALFRED DITTE.

I. — HYDRATES DE PROTOXYDE D'ÉTAIN.

Lorsqu'on précipite par la potasse ou par la soude une dissolution de protochlorure d'étain, on obtient un précipité blanc d'hydrate de protoxyde qui se rassemble avec facilité, et qu'on peut laver aisément par décantation, tant que la liqueur contient du sel marin ou du chlorure de potassium en dissolution. Il n'en est pas de même quand le lavage devient plus complet: l'oxyde d'étain demeure alors longtemps en suspension, et le liquide reste trouble et laiteux pendant plusieurs jours. L'emploi d'un filtre est incommode, car cet oxyde en bouche les pores à la façon des matières gélatineuses; il faut du reste, dans cette préparation, éviter de laisser même des traces d'alcali libre, qui, nous le verrons plus loin, serait une cause lente, mais sûre de décomposition de l'hydrate. Aussi est-il préférable, quand on veut de l'hydrate blanc, d'opérer la précipitation à l'aide de l'ammoniaque, qui n'a pas d'action sur lui.

L'hydrate parfaitement blanc qu'on obtient dans ces différentes circonstances est peu stable; on doit le conserver sous une couche d'eau, si l'on veut éviter qu'il ne s'altère: sans cette précaution, les parties adhérentes au flacon et même la couche supérieure du produit se changent en une matière brun grisâtre qui contient moins d'eau que l'hydrate blanc. Celui-ci, placé dans le vide à 14°, se dessèche en une poudre jaune brun, non cristallisée, renfermant 22,94 pour 100 d'eau et 77,06 d'oxyde d'étain, ce qui correspond à la formule $SnO, 2HO$; étalé en couche mince dans une capsule de porcelaine et chauffé à 110°

environ, il se transforme en petites écailles brunes qui se réduisent facilement en une poudre jaune un peu rougeâtre; elle n'est pas cristallisée, mais c'est un hydrate bien défini, qui renferme 8,87 d'eau pour 91,13 d'oxyde d'étain, ce qui conduit à lui attribuer la formule $3SnO, 2HO$.

Ces hydrates, soumis à l'action de la chaleur, perdent leur eau en décrépitant et laissant de l'oxyde anhydre, qui, au contact de l'air, s'oxyde, brûle et devient bioxyde d'étain.

L'oxyde hydraté blanc, mis en suspension dans l'eau et bouilli avec elle, commence à s'attaquer au bout d'une heure ou deux d'ébullition; un voile noir très léger apparaît à la surface du liquide et augmente peu à peu, mais, même après plusieurs heures, une faible quantité seulement de l'hydrate est décomposée; il s'est produit de l'oxyde anhydre noir, terne et sans apparence de cristallisation. Il est cependant possible de transformer cet hydrate en oxyde cristallisé, et cela de plusieurs manières que nous allons successivement examiner.

II. — Action du protochlorure d'étain sur l'hydrate de protoxyde.

Nous venons de dire que de l'hydrate de protoxyde d'étain très pur mis en suspension dans de l'eau distillée peut être porté à l'ébullition pendant plusieurs heures sans se modifier. Il n'en est plus de même si on laisse tomber dans le mélange un cristal de protochlorure d'étain; on voit, au bout de quelques instants, l'hydrate se colorer en rose, puis en rouge; bientôt il se fonce et devient tantôt vert tantôt noir; dans tous les cas, au bout de quelques minutes d'ébullition, tout l'hydrate est transformé en oxyde anhydre cristallisé. Si l'on continue alors à ajouter des cristaux de protochlorure, l'oxyde anhydre blanchit graduellement; peu à peu il se change en une poudre cristalline blanche et

lourde qui se réunit au fond du ballon, si bien qu'au premier abord il semble qu'on ait régénéré le précipité blanc primitif, dont la densité se serait simplement accrue un peu par l'ébullition. Or il n'en est rien; mais, pour se rendre compte de ce qui se passe, il convient d'examiner tout d'abord l'action que l'eau exerce sur le protochlorure d'étain.

1° Le protochlorure d'étain se dissout en grande quantité dans l'eau froide, et avec un notable abaissement de température; en même temps il se décompose; la liqueur, fortement acide, contient plus d'acide chlorhydrique que la quantité correspondant au protochlorure dissous, et il se produit un précipité blanc gélatineux qui trouble la dissolution. Si l'on chauffe la liqueur, ce précipité augmente, en même temps il se rassemble mieux et se dépose, et si on le fait bouillir avec la dissolution dans laquelle il a pris naissance, il jaunit légèrement, mais sans cristalliser. Il ne se décompose pas dans ces circonstances, le liquide dans lequel il se trouve étant assez riche en chlorure d'étain et acide chlorhydrique pour ne pas permettre sa dissociation par l'eau; c'est un oxychlorure d'étain qui renferme :

SnO	64,96
SnCl	22,50
HO	12,54
	100,00

nombres qui conduisent à lui attribuer la formule SnCl, 4SnO, 6HO.

2° Cet oxychlorure n'est d'ailleurs pas le seul qui puisse se produire. Si, après l'avoir mis en suspension dans l'eau, on lui ajoute une certaine quantité de chlorure d'étain, on le voit bientôt se transformer en une poudre blanche lourde et cristalline; celle-ci se dissout dans la liqueur où elle a pris naissance notablement mieux à l'ébullition qu'à la température ordinaire, et par refroidissement elle se dépose

sous la forme de petites paillettes blanches nacrées et transparentes qui contiennent

SnCl	41,77
SnO	45,78
HO	12,45
	100,00

d'où la formule $2SnCl, 3SnO, 6HO$.

Les cristaux d'oxychlorure d'étain se dissolvent très aisément à froid dans les acides étendus. Ils sont très peu solubles dans l'eau froide qui les altère à peine, mais à mesure que la température s'élève, et à l'ébullition en particulier, les choses se passent tout autrement. Dans ces conditions, la dissociation de l'oxychlorure par l'eau est rapide; celle-ci enlève du protochlorure d'étain, devient fortement acide, et le protochlorure lui-même est décomposé en partie ou en totalité; la liqueur étant assez étendue pour que tout l'oxychlorure soit décomposé, de l'oxyde d'étain se sépare, et, dans ces circonstances, il est anhydre et cristallisé (tantôt vert, tantôt noir). On voit qu'au bout de quelque temps d'ébullition avec l'eau pure l'oxychlorure est entièrement détruit; il reste à sa place de l'oxyde anhydre cristallisé et une liqueur renfermant de l'acide chlorhydrique et du protochlorure d'étain dissous.

3° Si, au lieu de traiter cet oxychlorure par de l'eau qui le décompose, on fait agir sur lui une dissolution de protochlorure d'étain, on constate qu'il s'y dissout, et cela d'autant mieux que la dissolution est plus chaude et plus concentrée; cependant, quand la liqueur atteint un certain degré de concentration, les cristaux s'altèrent, et peu à peu ils disparaissent en laissant à leur place une masse blanche gélatineuse. Celle-ci ne peut être lavée sans changer de nature; séchée sur de la porcelaine dégourdie, elle offre l'aspect d'une matière jaunâtre, cornée, translucide, entièrement soluble à froid dans les acides étendus ainsi que dans très peu d'eau,

mais une plus forte quantité de ce liquide la détruit. C'est un nouvel oxychlorure plus riche que les précédents en chlorure d'étain ; purifié aussi bien que possible sur des plaques de porcelaine, il présente une composition qui se rapproche beaucoup de SnCl, SnO, 4HO, comme le montrent les nombres ci-dessous :

		Théorie.
SnCl........	48,32	47,84
SnO........	34,08	33,92
HO........	17,60	19,24
	100,00	100,00

Cet oxychlorure se dédouble au contact de l'eau suivant les lois habituelles, mais il est soluble dans une liqueur assez riche en protochlorure d'étain pour ne pas le décomposer. Si, par exemple, on mélange une solution concentrée de ce protochlorure avec une petite quantité d'oxyde hydraté, il se forme de l'oxychlorure qui se dissout et qui ne se décompose pas à l'ébullition; mais si l'on étend d'eau cette liqueur ou qu'on lui ajoute de nouvel hydrate, on voit bientôt se déposer de l'oxyde anhydre, et en quantité variable avec le degré de concentration de la liqueur.

L'oxyde anhydre prend également naissance quand on fait bouillir l'oxychlorure SnCl, 4SnO, 6HO avec de l'oxyde hydraté.

Ces faits une fois établis, il devient possible de comprendre ce qui se passe quand on fait agir une très petite quantité de protochlorure d'étain sur du protoxyde hydraté : d'une part, il tend à se former un oxychlorure stable, et cela avec un dégagement de chaleur, car l'oxychlorure cristallisé, 2SnCl, 3SnO, 6HO, par exemple, se produit directement dans les liqueurs assez riches en protochlorure ; sa formation sera donc conforme au principe du travail maximum ; d'autre part, l'oxychlorure sera immédiatement décomposé par la liqueur trop étendue en acide chlorhydrique libre,

chlorure d'étain et oxyde, qui, comme on l'a vu, se dépose alors sous la forme de cristaux; l'acide chlorhydrique libre formera de nouveau une petite quantité d'oxychlorure au dépens de l'hydrate de protoxyde d'étain plus facilement attaquable que l'oxyde anhydre et celle-ci sera décomposée à son tour en oxyde anhydre, chlorure, et acide mis en liberté, et ainsi de suite. On comprend dès lors que grâce à des réactions successives ayant lieu entre des quantités excessivement petites de matière, tout l'oxyde hydraté puisse devenir en un temps très court anhydre et cristallisé, en passant par l'état intermédiaire d'oxychlorure.

Si, une fois la transformation effectuée, on ajoute peu à peu du chlorure d'étain à la liqueur, dès que celle-ci en contient plus que la proportion nécessaire pour rendre possible l'existence d'un oxychlorure, celui-ci se formera aux dépens de l'oxyde anhydre qui, par des additions successives de chlorure d'étain, se transformera peu à peu en cristaux blancs de $2SnCl, 3SnO$. Si l'on continue encore à ajouter du chlorure d'étain, on arrivera bientôt à un degré de concentration compatible avec l'existence de l'oxychlorure $SnCl, SnO$; alors il prendra naissance, et, si la proportion de chlorure dissous est suffisante, il restera comme résultat définitif de l'opération.

Il est à signaler une cause de trouble dans l'étude de ces réactions : le protochlorure d'étain absorbe avec une très grande facilité l'oxygène de l'air, en donnant des combinaisons gélatineuses dans lesquelles interviennent le bioxyde ainsi que le bichlorure d'étain ; ces matières, soumises à l'action de l'eau, ne peuvent donner du protoxyde, mais seulement un précipité d'hydrate stannique plus ou moins pur. Lors donc qu'on opère au contact de l'air, il peut arriver que, dans les conditions qui viennent d'être indiquées, l'hydrate d'oxyde d'étain, au lieu de se transformer totalement en oxyde anhydre, laisse une liqueur plus ou moins trouble et blanche; c'est qu'alors il s'est

produit, aux dépens de l'oxygène de l'air, une faible quantité d'hydrate stannique qui, lui, ne peut donner de protoxyde en se déshydratant.

III. — Action de l'acide chlorhydrique sur l'hydrate de protoxyde d'étain.

Quand on ajoute à de l'hydrate d'étain en suspension dans l'eau bouillante une goutte d'acide chlorhydrique pur, on voit une partie de l'oxyde se dissoudre au point où l'acide est tombé, et presque instantanément la couleur de l'hydrate se modifie; au bout de quelques instants tout est transformé en oxyde cristallisé.

Si la quantité d'acide chlorhydrique ajoutée est un peu plus grande, la même transformation a lieu, mais elle est incomplète, et il reste dans la liqueur un nuage ou un trouble blanc d'autant plus sensible que la proportion d'acide chlorhydrique est plus grande; c'est qu'alors la quantité d'acide chlorhydrique ajoutée a été suffisante pour que le chlorure d'étain formé dans la dissolution rende possible l'existence d'un oxychlorure, et la preuve, c'est qu'en ajoutant de l'eau et faisant bouillir, le précipité blanc disparait en totalité; il se forme des cristaux olivâtres d'oxyde anhydre très brillants, en paillettes transparentes et d'un éclat argenté.

L'action qu'exerce l'acide chlorhydrique rentre dans le cas précédent, car le premier effet de ce corps au contact de l'oxyde hydraté est de donner du protochlorure en laissant libre seulement la quantité d'acide qui correspond à la dissociation du chlorure d'étain par l'eau dans les conditions de l'expérience; tout se passe donc et devait se passer comme si l'on avait ajouté à la liqueur une petite quantité de chlorure d'étain cristallisé.

IV. — Action du chlorhydrate d'ammoniaque sur l'hydrate de protoxyde d'étain.

Lorsqu'on fait bouillir de l'hydrate d'étain avec une dissolution étendue de chlorhydrate d'ammoniaque, on n'observe rien au premier abord ; mais, au bout de quelque temps d'ébullition, la transformation de l'hydrate commence, sa couleur se fonce, et bientôt l'on n'a plus que du protoxyde cristallisé ; en même temps, la dissolution de sel ammoniac qui, au commencement de l'expérience, bleuissait très légèrement le papier rouge de tournesol, est devenue franchement acide. Voici ce qui s'est passé :

On sait, d'après les recherches de Dibbits (*Bulletin de la Soc. chim.*, XXIII, p. 458), que les sels ammoniacaux en solution aqueuse sont dissociés, et que, si on les fait bouillir, leur solution manifeste bientôt une réaction acide, par suite d'une perte d'ammoniaque. Ce fait est facile à constater avec le chlorure d'ammonium ; dès que sa dissolution a bouilli quelque temps, elle devient acide : donc l'addition de chlorhydrate d'ammoniaque à l'hydrate d'étain revient à mettre une petite quantité d'acide chlorhydrique au contact avec lui.

Il est facile de prouver directement qu'il faut absolument qu'il en soit ainsi pour que la transformation de l'hydrate s'effectue ; pour cela faire, il suffit d'ajouter au mélange de sel ammoniac et d'oxyde d'étain une certaine quantité d'ammoniaque et de faire bouillir ; rien ne se produit tant qu'il se dégage de l'ammoniaque, et si on renouvelle celle-ci à mesure qu'elle se volatilise, on peut continuer indéfiniment l'opération sans voir apparaître d'oxyde cristallisé. Mais si l'on abandonne les choses à elles-mêmes, l'ébullition chassant l'ammoniaque peu à peu, la liqueur devient bientôt faiblement acide, et dès lors la transformation de l'hydrate en protoxyde anhydre commence, pour être terminée au bout de quelques instants.

On conclut de cette expérience que le chlorhydrate d'ammoniaque n'agit que parce qu'il se dissocie, en donnant dans la liqueur de l'acide chlorhydrique qui se comporte comme on l'a précédemment expliqué.

Si, quand la transformation de l'hydrate en oxyde cristallisé est effectuée, on prolonge l'ébullition avec le sel ammoniac, celui-ci continue à se dissocier et perd d'autant plus d'ammoniaque que l'ébullition dure davantage; l'acide chlorhydrique formé attaque l'oxyde d'étain dès qu'il est en quantité supérieure à celle qui correspond à la dissociation du protochlorure, et ce composé prend naissance; mais bientôt il se trouve à son tour en quantité assez grande pour que l'oxychlorure puisse se former; alors la liqueur refroidie donne avec l'oxyde noir cristallisé un précipité blanc d'autant plus abondant que l'ébullition a été plus prolongée. C'est de l'oxychlorure qui était dissous à chaud dans la liqueur, ou bien qui s'est formé par refroidissement d'un liquide qui le décomposait à chaud, mais qui est assez riche en chlorure d'étain pour permettre son existence à la température ordinaire.

Enfin la liqueur refroidie retient toujours une certaine quantité d'étain dissous à l'état de chlorure double d'étain et d'ammoniaque $AzH^4Cl, SnCl, 2HO$, sel que l'on peut obtenir en beaux cristaux par l'union directe de ses deux éléments. Ce sel double est soluble dans l'eau qui le décompose partiellement, surtout à la température d'ébullition, en AzH^4Cl et $SnCl$, et ce dernier à son tour est détruit par l'eau avec dépôt d'oxychlorure.

L'oxyde d'étain anhydre formé par ébullition de l'hydrate avec le chlorhydrate d'ammoniaque n'a pas toujours le même aspect. Dans une solution étendue (à 3 ou 4 pour 100) de chlorhydrate d'ammoniaque, la cristallisation est fort lente et l'oxyde se présente en larges paillettes brillantes, argentées, vert clair et transparentes; la transformation est du reste d'autant plus lente qué la liqueur est

plus étendue, ce qui n'a rien de surprenant, puisque, d'après les expériences de Dibbits citées plus haut, la décomposition d'une solution d'un sel ammoniacal à l'ébullition est d'autant plus rapide que la liqueur est plus concentrée. A mesure que la concentration de la liqueur augmente, la rapidité de la transformation s'accroît aussi, mais en même temps la couleur de l'oxyde se fonce; il devient d'abord vert olive clair (dans une liqueur à 10 pour 100), puis vert olive foncé, et dans une solution renfermant 33 de sel pour 100 d'eau il est vert foncé. Il importe de remarquer en outre que, dans une même liqueur, la couleur de l'oxyde anhydre formé est d'autant plus claire qu'on aura opéré sur moins d'oxyde; ainsi, par exemple, une dissolution renfermant 25 pour 100 de chlorhydrate d'ammoniaque donne de l'oxyde olive très clair si on la fait bouillir avec une très petite quantité d'hydrate, et de l'oxyde vert foncé si l'hydrate ajouté est en proportion plus considérable. Ces différences de couleur tiennent du reste à fort peu de chose et ne modifient pas sensiblement les propriétés de l'oxyde cristallisé obtenu; ainsi la densité à 0° de l'oxyde olive très clair est 5,9797, celle de l'oxyde vert foncé 6,1083.

De l'hydrate d'étain abandonné à 40° environ dans une solution saturée de chlorhydrate d'ammoniaque se transforme peu à peu en oxyde anhydre cristallisé, et vert presque noir; en remplaçant l'eau à mesure qu'elle s'évapore, de telle façon qu'il y ait constamment du sel ammoniac non dissous, on voit bientôt l'oxyde cristallisé changer de couleur et devenir une poudre jaune clair non cristallisée et insoluble dans les acides; cette poudre est un hydrate stannique $2SnO^2HO$. L'oxyde anhydre se dissout en partie dans le chlorhydrate d'ammoniaque saturé, pour donner, soit du chlorure d'étain, soit du $SnCl\,AzH^4Cl$; dans tous les cas, cette liqueur, au contact de l'air, absorbe de l'oxygène, et au bout d'un temps assez long tout le

protoxyde d'étain s'est oxydé et transformé en acide stannique, qui dès lors ne subit aucune action de la part du chlorhydrate d'ammoniaque ou de l'oxygène de l'air.

V. — Action des chlorures alcalins sur l'hydrate de protoxyde d'étain.

Ces chlorures, bouillis indéfiniment avec l'hydrate d'étain, ne donnent lieu à aucune transformation ; ils ne se décomposent pas sous l'influence de l'eau comme le sel ammoniac, et ne donnent pas d'acide chlorhydrique libre; or, comme nous l'avons dit, c'est ce dernier qui agit pour opérer la cristallisation que le sel ammoniac détermine.

VI. — Action de l'acide acétique sur l'hydrate de protoxyde d'étain.

L'oxyde d'étain hydraté se dissout dans l'acide acétique étendu de 7 à 8 fois son volume d'eau; si on en ajoute assez pour qu'il en reste un excès, puis qu'on filtre, on obtient une liqueur acide, transparente, qui, évaporée dans le vide à 14° sur de l'acide sulfurique et de la potasse, perd peu à peu son eau et son acide libre. On voit d'abord apparaître sur les parois de la capsule de petites aiguilles, puis au fond, des mamelons formés de cristaux accolés, et finalement tout se prend en une masse blanche formée de cristaux enchevêtrés qui contiennent :

Acide acétique.......	48,88
SnO.............	31,57
Eau.............	19,55
	100,00

C'est donc un biacétate de protoxyde d'étain $2(C^4H^3O^3)SnO, HO, 2HO$ ou $C^4H^3O^3SnO, C^4H^4O^4 2HO$.

Ce sel, soumis à l'action de la chaleur, fond en un liquide jaune clair qui se prend par refroidissement en une masse radiée cristalline et nacrée; chauffée davantage, elle laisse

échapper de l'acide acétique, puis se décompose. L'eau froide le dédouble en acide acétique et en sous-acétate qui se précipite, puis, quand la liqueur est assez riche en acide libre, le biacétate se dissout sans se décomposer, mais il suffit de verser une certaine quantité d'eau froide dans cette dissolution pour y déterminer une décomposition nouvelle; celle-ci est d'ailleurs d'autant plus rapide que la température est plus élevée. Le dépôt blanc de sous-acétate produit par l'eau froide renferme, après dessiccation à 100°:

Acide acétique......	11,49
SnO	88,51
	100,00

ce qui lui assigne la formule

$$C^4H^3O^3, 6SnO \quad \text{ou} \quad C^4H^3O^3SnO, 5SnO.$$

Ce sous-acétate se décompose lui-même à l'ébullition en acide acétique et en oxyde anhydre, noir et cristallisé.

Or, si l'on ajoute à de l'hydrate d'étain en suspension dans l'eau bouillante quelques gouttes d'acide acétique, on voit peu à peu l'hydrate cristalliser et se transformer en oxyde anhydre vert ou noir; toutefois la réaction est plus lente qu'avec l'acide chlorhydrique ou le chlorure d'étain. Si, une fois la transformation opérée, on continue à ajouter peu à peu de l'acide acétique, on voit progressivement les cristaux noirs blanchir et se changer en un précipité de sous-acétate, tandis qu'une partie de l'oxyde se dissout à l'état de biacétate d'étain. La dissolution filtrée est, en effet, très riche en étain; l'eau y détermine un précipité blanc de sous-acétate, et, si l'on porte la liqueur ainsi obtenue à l'ébullition, en même temps qu'on voit le dépôt de sous-acétate augmenter, il se transforme, noircit, et finalement, quand la liqueur est bouillante, on

n'a plus, si elle est suffisamment étendue, que de l'oxyde anhydre, soluble dans un excès d'acide acétique.

Une liqueur acide très étendue se comporte de même quand on la met en contact avec un excès d'hydrate d'étain; cette liqueur filtrée et limpide se trouble dès qu'on la chauffe, dépose des flocons blancs, et ceux-ci, quand la dissolution est bouillante, se transforment rapidement en oxyde anhydre cristallisé.

Le mécanisme de cette transformation est tout à fait analogue à celui de la déshydratation de l'hydrate par l'acide chlorhydrique : les quelques gouttes d'acide acétique qu'on ajoute à de l'hydrate d'étain en suspension dans l'eau bouillante forment de l'acétate immédiatement décomposé par l'eau en acide et sous-acétate; ce dernier lui-même se dédouble en abandonnant de l'oxyde qui, dans ces conditions, est anhydre et cristallisé. Or, d'un côté, la combinaison de l'oxyde et de l'acide dégageant de la chaleur, l'acétate tend à prendre naissance, de l'autre, ce sel est immédiatement détruit par l'eau; il y a donc là encore succession de réactions inverses entre des quantités très petites de matière; mais, comme l'oxyde hydraté est plus facilement attaqué par l'acide acétique que l'oxyde anhydre, c'est à ses dépens que se formera sans cesse l'acétate, que l'eau détruit à mesure en donnant de l'oxyde anhydre. Ainsi, de proche en proche, l'hydrate se transformera totalement et rapidement en oxyde anhydre cristallisé.

On peut admettre d'une façon générale que les acides donnant avec le protoxyde d'étain des sels décomposables par l'eau en acide et sous-sels, eux-mêmes destructibles en acide et oxyde, détermineront à l'ébullition la transformation de l'hydrate en oxyde anhydre cristallisé; dans le cas contraire, cette transformation n'aura pas lieu, comme nous allons le constater.

VII. — Action de l'acide nitrique sur l'hydrate d'étain.

L'acide nitrique étendu et froid dissout aisément l'hydrate d'étain, et si, après avoir ajouté un excès de cet oxyde, on filtre la liqueur, on a une dissolution fortement acide, dans laquelle l'eau ne donne pas de précipité et qui, par l'action de la chaleur, se trouble avec formation d'acide stannique hydraté. L'analyse de la liqueur primitive montre qu'elle renferme des quantités rigoureusement équivalentes d'acide et d'oxyde : donc le nitrate d'étain n'est pas décomposé par l'eau, et si dans l'hydrate d'étain en suspension dans l'eau bouillante on verse quelques gouttes d'acide azotique, les réactions inverses successives dont il a été parlé plus haut ne pouvant avoir lieu, l'oxyde hydraté ne se transforme pas en cristaux anhydres.

La dissolution de nitrate de protoxyde d'étain peut être évaporée dans le vide sans se troubler et la liqueur amenée à consistance sirupeuse ; si alors on laisse rentrer l'air de telle façon que l'évaporation soit beaucoup plus lente, on finit par avoir une masse transparente légèrement opaline, qui devient de plus en plus consistante et dure ; elle est très facilement soluble dans l'eau froide et la solution présente tous les caractères des sels de protoxyde d'étain. Si on essaye de la dessécher davantage, elle détone spontanément, tout d'un coup, et se transforme en une masse blanche très légère, dont le volume est au moins dix fois celui de la substance non décomposée, l'azotate de protoxyde d'étain s'est détruit, et il suffit que la réaction ait lieu en un seul point pour que, grâce à l'échauffement qui se produit, celle-ci s'étende instantanément à toute la masse ; le protoxyde d'étain passe à l'état de bioxyde qui se combine à de l'acide azotique pour donner le composé blanc volumineux qui renferme :

SnO^2	60,48
AzO^5	20,21
HO	19,31
	100,00

nombres concordant avec la formule $AzO^5, 2SnO^2, 6HO$. Cette substance blanche et neigeuse n'est pas cristallisée; elle est insoluble dans l'eau, qui ne lui enlève pas son acide azotique, mais celui-ci se dégage sous l'influence de la chaleur, en laissant un résidu d'acide stannique pur.

VIII. — Action de l'acide sulfurique sur le protoxyde d'étain.

1° L'hydrate d'étain se dissout facilement dans l'acide sulfurique étendu à la température ordinaire; la dissolution, agitée avec un excès d'acide et filtrée, est fortement acide, incolore et transparente; évaporée dans le vide sur de l'acide sulfurique, elle ne tarde pas à déposer des cristaux de sulfate de protoxyde d'étain anhydre SnO, SO^3. Ceux-ci se dissolvent aisément dans l'eau froide, mais elle les décompose partiellement; de l'acide sulfurique se sépare jusqu'à ce que la liqueur en contienne une quantité suffisante pour qu'elle ne détruise plus le sulfate neutre, et un sous-sulfate se dépose. Ce dernier se produit d'ailleurs en plus grande abondance si l'on élève la température; c'est une poudre cristallisée, blanc légèrement jaunâtre, qui se dépose facilement.

Le même sous-sel prend naissance quand on traite l'oxyde d'étain anhydre par de l'acide sulfurique étendu et chaud; l'oxyde noir se transforme en poudre cristallisée blanche et lourde, et la liqueur renferme du sulfate de protoxyde d'étain en quantité qui varie avec la proportion d'acide sulfurique qu'elle contenait primitivement. La décomposition du sulfate d'étain par l'eau a donc lieu exactement comme celle du sulfate de mercure.

Quant au sous-sulfate qui se dépose, l'eau froide est sans action sur lui, et il en est de même de l'eau bouillante; cette dernière modifie cependant un peu sa couleur : il devient rouge clair, mais cela tient simplement à ce que le sel devient anhydre. Le sous-sel obtenu à froid contient :

SnO	78,60
SO^3...............	15,75
HO	3,65
	100,00

Ce qui conduit à lui donner la formule $2(SO^3, 3SnO)3HO$. Celui qui a été lavé à l'eau bouillante a perdu cette eau et répond à la composition $SO^3, 3SnO$, déduite des nombres ci-dessous :

SnO	83,23
SO^3...............	16,77
	100,00

Ce sous-sulfate est une poudre cristalline rouge clair, qui devient rouge orangé quand on la chauffe et qui se dissout à chaud dans les acides étendus.

Quoique les choses ne se passent plus ici comme avec l'acide nitrique, on se rend bien compte encore de l'action qu'exercent quelques gouttes d'acide sulfurique sur de l'hydrate d'étain en suspension dans l'eau bouillante; il se forme du sous-sulfate d'étain, mais, comme il est inaltérable par l'eau chaude, la réaction s'arrête presque immédiatement, et la transformation de l'hydrate en oxyde anhydre ne peut avoir lieu.

2° L'étain métallique n'est pas attaqué à l'ébullition par l'acide sulfurique étendu, mais, l'eau s'évaporant peu à peu, il arrive un instant où le métal commence à se recouvrir de bulles d'hydrogène, et dès lors l'attaque continue d'autant mieux que l'acide est plus concentré ; l'action commence quand l'acide sulfurique monohydraté est

mélangé à peu près à son poids d'eau; la lame d'étain est alors attaquée, sa surface perd son brillant, devient moirée, et de tous ses points se dégagent des bulles d'hydrogène. Il se forme du sulfate d'étain anhydre, et, comme ce sel est peu soluble dans la liqueur sulfurique, même chaude, il se dépose bientôt en aiguilles brillantes sur le fond du vase et sur les lames d'étain. Celles-ci se recouvrent ainsi peu à peu d'une couche de sulfate qui les protège contre l'action de l'acide, ce qui ralentit beaucoup la réaction; par refroidissement, le dépôt de cristaux est plus abondant encore.

L'acide qui commence à attaquer l'étain correspond environ à SO^3, $7HO$ et dégage une quantité notable de chaleur quand on le mélange à beaucoup d'eau; on voit donc en somme que la réaction a lieu tant que les chaleurs de formation et de dissolution de sulfate d'étain dans les conditions de l'expérience font une somme supérieure au nombre de calories que dégagent la formation et la dissolution de l'acide sulfurique dans les mêmes conditions; or cette dernière somme varie notablement avec la proportion d'eau employée, et, quand elle devient plus grande que la première, l'attaque ne peut plus avoir lieu; l'expérience prouve qu'à la température d'ébullition c'est vers la composition SO^3, $7HO$ qu'a lieu le changement de signe, de telle sorte que toute liqueur plus riche en acide attaque l'étain avec dégagement d'hydrogène, et que la réaction n'a plus lieu si la concentration descend au-dessous de cette limite.

IX. — Action de l'ammoniaque sur l'hydrate de protoxyde d'étain.

De l'hydrate d'étain mis en suspension dans de l'ammoniaque saturée à 10°, à l'abri du contact de l'air, ne subit aucune transformation au bout de quatre mois de contact entre 10° et 15°; si alors on porte la liqueur à

l'ébullition, l'ammoniaque se dégage, mais le précipité ne se transforme pas, et l'on peut indéfiniment prolonger l'opération en renouvelant l'ammoniaque à mesure qu'elle s'évapore; il se dissout seulement des traces d'oxyde d'étain dans la liqueur alcaline.

Or il est dit dans tous les Traités de Chimie qu'on obtient du protoxyde d'étain anhydre et cristallisé en lames de couleur olive quand on fait bouillir l'hydrate avec de l'ammoniaque en excès; l'expérience précédente prouve qu'il n'en est rien, et il est aisé d'établir, en effet, que non seulement l'ammoniaque ne provoque pas cette transformation, mais que, de plus, elle l'empêche totalement.

Prenons pour cela une dissolution quelconque de chlorhydrate d'ammoniaque, mélangée d'hydrate d'étain, et divisons-la en deux parties, que nous porterons séparément à l'ébullition après avoir additionné l'une d'elles d'une certaine quantité d'ammoniaque. Au bout de quelques instants d'ébullition, l'oxyde du premier ballon est devenu noir et cristallisé, tandis que celui du second n'a pas changé de teinte, et le phénomène persistera indéfiniment si l'on renouvelle l'ammoniaque de ce dernier, à mesure qu'elle s'évapore. Mais si on laisse au contraire le gaz ammoniac s'échapper peu à peu, bientôt la seconde liqueur cesse d'être alcaline, elle devient faiblement acide, et la transformation commence dès lors, pour continuer tant qu'il reste de l'hydrate inaltéré, pour s'arrêter dès qu'on ajoute une faible quantité d'ammoniaque à la liqueur. Or, pour préparer l'oxyde olivâtre, on opère habituellement de la manière suivante : après avoir dissous de l'étain dans l'acide chlorhydrique, on ajoute un excès d'ammoniaque qui neutralise la liqueur et précipite de l'hydrate de protoxyde d'étain; c'est cette matière qui, bouillie, donne de l'oxyde vert olive au bout d'un certain temps. Ici le seul rôle que joue l'ammoniaque est d'empêcher toute transformation tant qu'elle n'a pas entièrement

disparu, et, en effet, celle-ci ne commence qu'au moment où, le gaz alcalin ayant été complètement chassé par l'ébullition, la liqueur devient faiblement acide par suite de la décomposition partielle du chlorhydrate qu'elle contient. Si à la dissolution devenue acide on ajoute de l'ammoniaque, celle-ci la neutralise, donne un précipité blanc d'hydrate en décomposant le chlorure d'étain formé et dissous, et la transformation en oxyde anhydre ne recommence que lorsque, à la suite d'une ébullition prolongée, l'acidité a reparu. L'ammoniaque joue donc un rôle absolument contraire à celui qui lui était attribué, et c'est au chlorure formé dans la liqueur qu'est due la transformation de l'hydrate en oxyde cristallisé.

X. — Action de la potasse sur l'hydrate d'étain.

On admet en général que l'hydrate d'étain se dissout dans les liqueurs alcalines en donnant des solutions instables, qui se décomposent quand on les chauffe ou lorsqu'on les concentre dans le vide, en déposant de l'oxyde anhydre noir; le même oxyde cristallisé se produit quand on fait bouillir l'hydrate avec une liqueur alcaline en quantité insuffisante pour le dissoudre en totalité. Enfin, lorsqu'on évapore rapidement une solution de protoxyde d'étain dans de la potasse concentrée et en excès, il se forme un stannate alcalin, en même temps qu'il se dépose de l'étain métallique. Ces indications sont inexactes ou incomplètes.

Examinons d'abord ce qui se passe à la température de 15°.

1° Si l'on met en contact avec un excès d'hydrate d'étain une dissolution très étendue de potasse (6^{gr} de potasse pour 1000^{gr} d'eau), on n'observe rien tout d'abord, si ce n'est que la liqueur dissout une certaine quantité d'oxyde (2^{gr} par litre environ); l'hydrate se dépose et

forme une couche blanche au fond du vase. Au bout de deux jours, on voit apparaître dans cette couche quelques points noirs qui vont en grossissant peu à peu en absorbant l'hydrate qui les environne, si bien qu'après dix à douze jours celui-ci a disparu entièrement, et l'on trouve à sa place de petits cristaux noirs brillants à reflets métalliques. En ajoutant de nouvel hydrate, on le voit encore lentement disparaître, pendant que les cristaux noirs augmentent en nombre et en dimensions, et l'on peut ainsi continuer pendant plusieurs semaines et obtenir de l'oxyde anhydre en petits cristaux compacts, dont la densité est 6,600. La liqueur évaporée dans le vide donne, non pas des cristaux noirs d'oxyde, mais de petits cristaux blancs, transparents, de stannate de potasse.

2° Une dissolution de potasse renfermant 45gr de potasse pour 1000gr d'eau, saturée à froid d'hydrate d'étain, dissout environ 9gr de cet oxyde par litre, et la liqueur ne donne au bout de vingt-quatre heures aucun dépôt d'oxyde anhydre. Si, après l'avoir filtrée, on en concentre une partie à l'ébullition, on obtient par refroidissement un dépôt de cristaux blancs et transparents; une autre portion évaporée à 12° dans le vide donne également des cristaux blancs et transparents. Ceux-ci sont, comme les précédents, du stannate de potasse, $SnO^2KO, 3HO$.

3° Une solution contenant 84gr de potasse pour 1000 d'eau est agitée avec un excès d'oxyde hydraté; la liqueur filtrée, abandonnée à elle-même, donne au bout de quelques heures un dépôt peu abondant de belles paillettes noir bleu d'oxyde anhydre; ce dépôt s'arrête bientôt et la liqueur renferme alors par litre 36gr environ d'oxyde d'étain; évaporée dans le vide, elle dépose de beaux cristaux transparents de stannate de potasse.

4° Une solution de potasse renfermant 217gr de potasse pour 1000gr d'eau se comporte de même, mais le dépôt d'oxyde noir bleu est plus abondant.

5° Une solution de potasse en renfermant 393gr pour 1000gr d'eau dissout à froid une quantité notable d'hydrate et donne, au bout de quelques heures, un dépôt abondant d'oxyde noir bleu cristallisé; mais à cet oxyde se trouvent mélangées quelques petites masses grises d'étain métallique et quelques paillettes cristallisées de stannate de potasse.

6° Une solution contenant 1 partie de potasse pour 2 d'eau est agitée avec un excès d'oxyde d'étain hydraté, puis décantée; la liqueur claire donne au bout de quelques heures un dépôt de belles paillettes violet foncé, au-dessus desquelles se trouve une légère couche formée de fines aiguilles de stannate de potasse. Les choses étant abandonnées en cet état, au bout de vingt-quatre heures on voit surgir du milieu des paillettes d'oxyde cristallisé de belles lames blanches et brillantes d'étain qui s'accroissent lentement; vingt-quatre heures après, il y a un plus grand nombre de ces lames ou plutôt de ces ramifications blanc d'argent qui se développent et s'accroissent pendant plusieurs jours; enfin on voit apparaître en un point de la couche d'oxyde cristallisé une tache grise d'étain réduit qui s'étend peu à peu aux dépens de l'oxyde cristallisé. Celui-ci se recouvre bientôt d'une éruption de petites arborescences de métal; au bout de quelques jours, l'oxyde anhydre ayant disparu, il ne reste que de l'étain, mélangé avec des cristaux brillants et très nets de stannate de potasse.

Ces expériences, variées et multipliées avec des solutions alcalines de tous les degrés de concentration, permettent de se rendre compte de l'action assez complexe que la potasse exerce sur l'oxyde d'étain à la température ordinaire.

Une solution alcaline peu concentrée dissout une faible quantité d'hydrate, qui bientôt se transforme en oxyde anhydre; celui-ci, presque insoluble dans la liqueur, se dépose et en même temps cristallise; quand la solution est

très étendue, elle peut rester plusieurs jours sursaturée avant de déposer de l'oxyde anhydre cristallisé. Si la température n'est pas rigoureusement constante et que la liqueur alcaline se trouve en présence d'hydrate en excès, celui-ci pourra successivement se dissoudre peu à peu et se déposer ensuite sous la forme anhydre et cristallisée qui finira par se trouver seule au contact de la liqueur.

Si la dissolution est placée dans le vide avant que le dépôt d'oxyde anhydre soit terminé, il continuera à se faire pendant quelques heures jusqu'à ce que la sursaturation ait entièrement disparu; mais si l'on attend que la cristallisation de l'oxyde anhydre ait eu lieu, l'évaporation d'une liqueur alcaline dans le vide ne donnera jamais que des cristaux de stannate de potasse. On peut se demander comment ce sel a pris naissance.

Or il est facile de s'assurer qu'un mélange d'oxyde d'étain et de potasse absorbe facilement l'oxygène : si l'on introduit un tel mélange dans une éprouvette remplie de ce gaz, il en absorbe rapidement le double ou le triple de son volume en donnant du stannate de potasse (il suffit de donner au protoxyde d'étain environ 12 centièmes de son poids d'oxygène pour le transformer en acide stannique). En agitant de la potasse avec de l'hydrate d'étain au contact de l'air, une petite quantité d'oxygène est absorbée, et elle suffit pour expliquer la présence du stannate de potasse que l'on trouve dans la dissolution.

Ainsi, tout d'abord une solution froide de potasse dissout de l'hydrate de protoxyde d'étain jusqu'à en être saturée, et en même temps une certaine proportion de stannate de potasse se produit grâce à l'oxygène dissous dans la liqueur et à celui qui est absorbé pendant qu'on agite le mélange au contact de l'air; puis l'oxyde dissous devenant anhydre se dépose à l'état de cristaux, tandis que le stannate reste en dissolution.

A mesure que la liqueur alcaline est plus concentrée, la

potasse, en se dissolvant, dégage moins de chaleur; quand la concentration devient suffisante pour que le système SnO^2KO dissous + Sn dégage plus de chaleur que le système $2SnO + KO$ dissous, il se produit une nouvelle réaction : la formation de l'acide stannique aux dépens du protoxyde avec dépôt d'étain qui se fait peu à peu. On comprend aisément du reste qu'à la température ordinaire la réaction soit lente. Considérons, en effet, dans un vase une solution concentrée et dense de potasse, au fond de laquelle est une couche d'oxyde d'étain cristallisé ; il se forme du stannate de potasse et de l'étain dans la couche liquide en contact avec le protoxyde, jusqu'à ce qu'elle soit saturée de stannate; la couche inférieure, riche en stannate, ne se mélange que lentement et par voie de diffusion avec les couches supérieures riches en potasse, dans un liquide à température presque fixe et à l'abri de toute agitation ; il s'ensuit que la potasse n'arrive que lentement au contact du protoxyde et ne l'attaque que peu à peu. Comme le stannate alcalin est très peu soluble dans une solution concentrée de potasse, il ne tarde pas à saturer la liqueur, et dès lors il se dépose en beaux cristaux transparents et très nets à la surface de l'étain réduit, contre les parois du vase, et même à la surface libre de la liqueur.

Quant à l'étain réduit, il ne joue aucun rôle dans le phénomène, il est sans action sur une dissolution concentrée de potasse non seulement à froid, mais aussi à la température d'ébullition.

En résumé donc, si à la température ordinaire on mélange un excès d'hydrate d'étain avec une solution de potasse, il se formera du stannate de potasse en petite quantité, grâce à l'absorption de l'oxygène de l'air, et l'hydrate se transformera en oxyde cristallisé, lentement ou rapidement selon le degré de concentration de la liqueur. A partir d'un certain degré de concentration, l'oxyde d'étain est décomposé en acide stannique et étain métallique, et, quand la

réaction est terminée, on ne trouve plus rien que du stannate de potasse et de l'étain réduit.

Les phénomènes que nous venons d'analyser à la température de 15° ont lieu à toute température; la seule différence est que la destruction du protoxyde d'étain, en donnant un stannate alcalin et du métal libre, a lieu dans une liqueur d'autant moins concentrée que sa température est plus haute. Ainsi une solution concentrée de potasse bouillie avec l'hydrate d'étain le décompose au bout de quelques instants, et laisse à sa place une éponge grise d'étain métallique. Une dissolution contenant 416^{gr} de potasse pour 1000 d'eau noircit immédiatement à l'ébullition l'hydrate qu'on lui ajoute, et, au bout de quelques instants, les parois du ballon dans lequel on opère sont recouvertes d'une sorte de miroir terne d'étain métallique.

Cette action de la potasse concentrée sur le protoxyde d'étain donne un moyen très commode de préparer le stannate de potasse; il suffit, en effet, après avoir séparé l'étain métallique, d'évaporer la dissolution jusqu'à ce qu'il se forme un voile cristallin à la surface: le stannate se dépose en totalité par refroidissement; on l'essuie bien avec du papier, de manière à le débarrasser de la potasse qui le mouille, et, quand il est bien sec, on le dissout à chaud dans le moins d'eau possible; l'évaporation de cette liqueur dans le vide donne de très beaux cristaux de stannate pur, pendant que l'eau mère retient la petite quantité de potasse que la première opération n'avait pas enlevée; on peut obtenir facilement ainsi de grandes quantités de ce stannate.

Le stannate de potasse est en beaux cristaux transparents contenant 3^{éq} d'eau; quand on le chauffe, il en perd d'abord 2 en devenant blanc et opaque, si on le chauffe davantage, les cristaux deviennent anhydres sans fondre et sans perdre leur forme, mais ils se colorent en jaune d'or; cette matière jaune absorbe très rapidement l'humidité atmo-

sphérique et redevient blanche; mêlée avec une petite quantité d'eau, elle s'y combine instantanément en se délitant et dégageant une grande quantité de chaleur. Le stannate de potasse se dissout aisément dans l'eau froide et donne une liqueur très fortement alcaline, mais sa solubilité diminue beaucoup si la liqueur est chargée de potasse. L'eau ne le décompose ni à froid ni à l'ébullition; les acides en séparent immédiatement de l'acide stannique avec élévation de température.

XII. — Action de la chaleur sur l'oxyde d'étain anhydre.

L'oxyde d'étain anhydre et cristallisé peut se présenter, nous l'avons vu, sous des aspects assez divers.

1° Petits cristaux noirs, d'aspect métallique, obtenus très lentement dans une solution très étendue de potasse à froid; leur densité à zéro est $D_0 = 6,600$.

2° Oxyde bleu violet foncé, très brillant, déposé dans des dissolutions moyennement concentrées de potasse à froid; cet oxyde est en cristaux moins nets que le précédent et qui se réunissent fréquemment en lames de plusieurs millimètres de côté; leur densité à 0° est 6,3254.

3° Oxyde vert foncé, produit dans les dissolutions bouillantes du chlorhydrate d'ammoniaque en opérant sur une quantité un peu notable de matière; cet oxyde, violet noir quand il est mouillé, devient vert foncé quand il est sec; il est formé de paillettes minces et légères et beaucoup plus volumineux que le précédent; sa densité à 0° est 6,1083.

4° Oxyde vert olive très clair obtenu dans les mêmes conditions que le précédent, mais en opérant sur très peu d'oxyde hydraté; il est formé de paillettes douces au toucher, fines et encore plus volumineuses que les précédentes. Sa densité à 0° est 5,9797.

5° Oxyde obtenu dans les dissolutions très étendues de

chlorhydrate d'ammoniaque ou avec l'acide chlorhydrique en opérant sur très peu d'hydrate. Il se présente sous la forme de larges lamelles très légères, vert très clair, translucides, d'un aspect demi-métallique.

On voit que la densité de l'oxyde d'étain présente des variations assez fortes, du même ordre que celles qu'on constate avec le phosphore rouge par exemple, selon qu'il a été chauffé plus ou moins fortement; mais ces variations ne caractérisent pas plusieurs formes allotropiques bien définies de l'oxyde d'étain.

On admet en général que les cristaux produits dans une liqueur alcaline décrépitent quand on les chauffe à 250°, augmentent de volume et se changent en lames douces au toucher ou en poudre de couleur olive et de même composition (Fremy, *Ann. de Chim. et de Phys.*, 3ᵉ série, t. XII, p. 460). L'oxyde bleu violet foncé obtenu dans la potasse a été chauffé dans un tube fermé et pendant plusieurs heures entre 300° et 310°; il n'a pas changé d'aspect, sa couleur est restée la même ainsi que son éclat, mais, par suite de l'élévation de température, sa densité a subi une légère augmentation : elle est devenue 6,4465 de 6,3254 qu'elle était tout d'abord.

Il n'en est plus de même si l'on porte les cristaux à une température voisine du rouge, soit dans le vide, soit dans un courant d'acide carbonique; on les voit alors décrépiter et se transformer en une poudre vert gris clair, mais elle a complètement changé de nature. En effet, tandis que l'oxyde primitif était entièrement et rapidement dissous par l'acide chlorhydrique froid, la poudre verte n'est que très lentement attaquée par ce réactif; à chaud l'action est plus rapide, mais, tandis que du protoxyde d'étain se dissout, il reste une poudre blanche cristalline et insoluble d'acide stannique et il se sépare une éponge grise formée par de petits cristaux d'étain métallique qui se dissolvent partiellement dans la liqueur. Si, du reste, on répète l'opé-

ration sur de l'oxyde bleu violet en larges lamelles, on voit distinctement perler à la surface de celles-ci de petites gouttelettes brillantes d'étain fondu qui persistent après refroidissement. L'analyse de la matière obtenue par l'action de la chaleur peut se faire en pesant l'acide stannique demeuré insoluble, l'étain correspondant, d'où l'on conclut la proportion de protoxyde d'étain qui n'a pas été décomposée; on trouve ainsi :

SnO^2............	27,63	27,89	27,18
Sn correspondant...	21,74	21,75	21,39
SnO............	60,63	50,36	51,43
	100,00	100,00	100,00

Les proportions relatives d'acide stannique et de protoxyde d'étain sont :

				Théorie.
SnO^2.....	35,35	35,64	34,59	35,88
SnO......	64,65	64,36	65,41	64,12
	100,00	100,00	100,00	100,00

Elles correspondent à la formule $Sn^3O^4 = SnO^2, 2SnO$. Une partie du protoxyde d'étain s'est donc transformée en étain et acide stannique qui s'est combiné au protoxyde non décomposé.

On observe d'ailleurs le même phénomène avec les diverses variétés d'oxyde d'étain cristallisé : il se produit toujours une matière gris clair de laquelle l'acide chlorhydrique chaud sépare de l'acide stannique insoluble, et de l'étain métallique.

XII. — Action du nitrate d'argent sur les sels de protoxyde d'étain.

Les sels solubles d'argent donnent dans ceux de protoxyde d'étain des précipités colorés caractéristiques dont

la composition varie avec les quantités respectives des deux sels employés.

1° Lorsqu'on verse du nitrate d'argent dans une dissolution de nitrate d'étain employée en excès, il se forme un abondant précipité blanc qui, lavé et comprimé dans des feuilles de papier à l'abri de la lumière, puis séché dans le vide, se présente sous la forme d'une substance pulvérulente grise; celle-ci se dissout aisément dans l'acide azotique étendu et donne une liqueur jaune clair; elle est insoluble à froid comme à chaud dans l'ammoniaque, mais il suffit d'une petite quantité de ce réactif pour la colorer en rouge foncé; la potasse agit d'une manière analogue. L'analyse montre qu'elle contient :

		Théorie.
SnO^2	67,54	67,69
AgO	21,85	20,94
HO	10,61	11,37
	100,00	100,00

nombres qui correspondent à la formule Sn^5O^{10}, AgO, 7HO.

Le précipité blanc abandonné dans la liqueur au milieu de laquelle il a pris naissance se colore en rouge au bout de quelque temps; mis en suspension dans une grande quantité d'eau, il se transforme en une poudre rouge foncé qui, après lavage et dessiccation dans le vide, est, comme la substance blanche, insoluble dans la potasse ou l'ammoniaque, mais aisément dissoute par l'acide azotique étendu et froid; elle ne diffère de la précédente que par une petite quantité d'eau. Sa composition est, en effet, Sn^5O^{10}, AgO, 3 HO, comme il ressort des nombres suivants :

		Théorie.
SnO^2	72,73	73,00
AgO	21,82	22,42
HO	5,45	4,58
	100,00	100,00

Enfin, si, au lieu de sécher dans le vide le précipité blanc primitif, on le porte quelques instants à 80°, on le voit presque immédiatement devenir noir bleu. Il contient alors une quantité d'eau plus faible encore, mais les mêmes proportions d'acide stannique et d'oxyde d'argent.

Lors donc qu'on mélange le nitrate d'argent avec celui d'étain en excès, on observe la formation de métastannate de protoxyde d'argent; le protoxyde d'étain s'oxyde aux dépens de l'acide nitrique et forme de l'acide stannique qui se combine à l'oxyde d'argent mis en liberté.

Le métastannate d'argent ainsi obtenu, soumis à l'action de la chaleur, détone avec dégagement de chaleur et de lumière et produit une petite explosion qui, si l'on n'y prend garde, projette la matière hors du tube dans lequel on opère. Si on le répand le long du tube et qu'on chauffe l'une des extrémités de la colonne, la détonation se propage rapidement d'un bout à l'autre, comme s'il s'agissait d'une traînée de poudre; il se dégage de l'eau et souvent de très petites quantités de vapeurs nitreuses, la matière retenant avec énergie des traces d'acide nitrique. La détonation a lieu aussi spontanément à la température ordinaire.

Après la déflagration, le métastannate d'argent est anhydre et se présente sous la forme d'une poudre foncée gris jaunâtre ou brune. Il est devenu insoluble dans les acides étendus; l'acide azotique concentré l'attaque à chaud, lui enlève de l'argent à l'état de nitrate, et laisse de l'acide stannique insoluble, comme résidu.

2° Lorsque, au lieu d'opérer en présence d'un excès de nitrate d'étain, on verse celui-ci dans une grande quantité de nitrate d'argent, la première goutte de sel d'étain donne un trouble blanc rosé qui devient rapidement rouge, et, en continuant à ajouter du nitrate d'étain peu à peu, il se produit un précipité rouge foncé presque noir. Si on filtre la liqueur pendant qu'elle contient encore un grand excès

de nitrate d'argent, elle passe incolore, mais elle se trouble de suite en donnant le même dépôt rouge. En filtrant de nouveau, le liquide passe clair, mais au bout de peu de temps, il se trouble encore, et cela dure pendant plusieurs heures ce qui montre que la réaction n'est pas instantanée comme au cas précédent. Après un repos suffisamment prolongé, on obtient une liqueur incolore, riche en argent, et un précipité presque noir, qui, lavé jusqu'à ce que l'eau ne lui enlève plus de nitrate d'argent, pressé dans du papier et séché dans le vide, se présente sous la forme d'une poudre brune très foncée insoluble dans l'ammoniaque, mais complètement soluble à froid dans l'acide azotique étendu, qu'elle colore en jaune clair. Il en résulte que, si à la place d'une solution neutre de nitrate d'argent on en emploie une acide, le précipité coloré, au lieu d'être immédiat, n'apparait que plus lentement, puisque, comme nous l'avons dit, il ne se forme que progressivement et que les premières parties formées se dissolvent dans l'acide nitrique libre que la liqueur renferme. Cette matière est du stannate d'argent hydraté $SnO^2, AgO; 2HO$, la formule est déduite des nombres ci-dessous :

		Théorie.
SnO^2	35,88	36,30
AgO	55,03	55,50
HO	9,09	8,20
	100,00	100,00

Le stannate d'argent soumis à l'action de la chaleur perd de l'eau et devient anhydre, mais sans détonation ni déflagration d'aucune espèce; c'est alors une poudre grise que l'acide azotique attaque à froid, mais plus facilement à chaud, en enlevant du nitrate d'argent et laissant de l'acide stannique insoluble.

3° Lorsque, dans une dissolution très étendue de nitrate d'étain, on ajoute goutte à goutte du nitrate d'argent jus-

qu'à en avoir un excès, on obtient un précipité rouge pourpre d'un aspect tout particulier; il est entièrement formé au bout de peu de temps et il se sépare une liqueur claire; dans une solution d'étain très étendue la liqueur filtrée passe rouge, et ce n'est qu'après deux jours qu'elle devient incolore et que le précipité se dépose entièrement. Ce précipité empâte un peu les filtres, ce qui le rend plus difficile à laver que les précédents, et, traité par l'eau froide jusqu'à ce que celle-ci ne lui enlève plus d'argent, il ne change pas d'aspect. C'est alors une masse rouge foncé immédiatement soluble à froid dans l'acide azotique étendu, qu'elle colore en jaune clair, mais aussi entièrement soluble à froid dans l'ammoniaque, en donnant une liqueur pourpre d'une très grande intensité de coloration. Cette liqueur ammoniacale, si elle contient peu de précipité dissous, se décolore entièrement au bout de quelques heures d'abandon au contact de l'air; si elle est très chargée de substance dissoute, elle s'évapore avant de se décolorer tout à fait, et laisse un résidu pourpre gélatineux, qui, desséché complètement à la température ordinaire, jouit de toutes les propriétés de la matière primitive et reste comme elle soluble dans l'ammoniaque à froid et dans l'acide nitrique étendu.

Le précipité, bien lavé et séché lentement à la température de 30° environ, se réduit en petits fragments friables, à cassure vitreuse, faciles à réduire en une poudre brun foncé, blanchâtres à l'extérieur et présentant un aspect demi-métallique comme s'ils étaient recouverts d'une très mince couche d'argent réduit; cette matière sèche est encore entièrement soluble à froid dans l'ammoniaque et elle jouit de toutes les propriétés du précipité primitif. Cette substance pourpre se produit, comme les précédentes, par l'oxydation du protoxyde d'étain dans une liqueur très étendue, oxydation facile, car, en devenant acide stannique hydraté, l'hydrate de protoxyde d'étain dégage 33^{cal}

(M. Berthelot, *Mécanique chimique*, t. I, p. 377). Cette oxydation s'effectue aux dépens de l'acide nitrique que la liqueur renferme, mais l'oxyde d'argent qui est peu stable (formé avec dégagement de $+3^{cal},5$ seulement) est lui-même réduit partiellement, et une portion se change en sous-oxyde Ag^2O. La liqueur rouge formée avec l'ammoniaque est en effet un des caractères les plus nets des sels de sous-oxyde d'argent qui se dissolvent dans ce réactif en donnant une solution rouge orangé très intense. Au contact de l'oxygène de l'air, le sous-oxyde d'argent s'oxyde et la liqueur devient incolore.

L'analyse de la matière faite sur divers échantillons de provenance différente conduit à la regarder comme une combinaison de métastannate de sous-oxyde d'argent, avec du stannate de protoxyde, dans les proportions représentées par la formule $Sn^5O^{10}Ag^2O$, $2(SnO^2AgO) + n\,HO$. On trouve, en effet :

	I.	II.	III.	IV.	Théorie.
SnO^2.	53,28	54,36	52,60	53,62	53,51
Ag ...	43,69	42,47	44,33	43,54	44,04
O	3,03	3,17	3,07	2,84	2,44
	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

L'eau retenue varie avec les conditions dans lesquelles la dessiccation a été effectuée, on en trouve de $9^{éq}$ à $18^{éq}$. Cette eau se dégage lorsqu'on chauffe la matière, et en même temps celle-ci perd sa solubilité dans l'ammoniaque, ce qui arrive également à la température ordinaire par une longue exposition dans le vide au-dessus d'acide sulfurique concentré. Mais la substance sèche reste toujours attaquable à froid par l'acide nitrique avec dégagement de vapeurs rouges, formation de nitrate d'argent et séparation de bioxyde d'étain.

Ce composé complexe ne se forme que lorsqu'on opère avec une liqueur très étendue ; quant aux deux autres, le

métastannate et le stannate d'argent, ils se produisent toujours dans les conditions indiquées plus haut, suivant celui des deux sels d'étain ou d'argent qui est en excès; il se peut que leur couleur foncée soit due à la formation d'une faible quantité de sous-oxyde d'argent. Ils se colorent fortement au contact de l'ammoniaque, mais ne s'y dissolvent pas en donnant une liqueur rouge intense.

La coloration que donnent les sels d'argent dans les sels de protoxyde d'étain est absolument caractéristique de ces derniers, rien d'analogue ne se passant avec les sels de bioxyde; de plus elle est d'une sensibilité excessive, il suffit que de l'eau renferme par litre $\frac{8}{10}$ de milligramme de protochlorure d'étain par exemple pour qu'elle se colore en rouge d'une manière très appréciable sous l'influence d'un excès de nitrate d'argent; toutefois, dans cette liqueur très diluée, la coloration ne se manifeste qu'au bout de quelque temps.

XIII. — Action du nitrate de palladium sur les sels de protoxyde d'étain.

Le nitrate de palladium, en agissant sur les sels de protoxyde d'étain, donne des résultats très comparables à ceux qu'on observe avec le nitrate d'argent. Quand on en verse dans un excès d'une solution de nitrate ou de protochlorure d'étain par exemple, il se forme immédiatement un précipité brun très foncé, qui se sépare aisément de la liqueur incolore renfermant l'excès de sel d'étain. Séché dans le vide à 14°, le précipité se réduit en une poudre brune presque noire qui contient :

		Théorique.
SnO^2	76,65	76,53
PdO	12,65	12,55
HO	10,70	10,92
	100,00	100,00

nombres qui conduisent à la formule Sn^5O^{10}, PdO, 4 HO. Le métastannate de palladium se dissout facilement à froid dans l'acide chlorhydrique en donnant une liqueur fortement colorée en rouge brun. Il se dissout aussi bien dans l'acide azotique en formant une solution jaune rougeâtre : il est insoluble dans l'ammoniaque. Soumis à l'action de la chaleur, il détone, perd de l'eau et devient anhydre; il est alors partiellement insoluble dans les acides, qui laissent du bioxyde d'étain comme résidu.

Quand on produit la précipitation dans des conditions telles qu'il reste du sel de palladium en excès, on obtient une liqueur foncée rouge brun, et un précipité noir; celui-ci empâte le filtre, ce qui le rend bien plus difficile à laver que le précédent, et comme, de plus, l'eau décompose le nitrate de palladium en donnant un sel basique, il est difficile à purifier complètement. Séché dans le vide, sa composition correspond à la formule SnO^2, PdO, HO, comme il ressort des nombres ci-dessous :

		Théorie.
SnO^2	51,59	51,54
PdO	41,45	72,26
HO	6,96	6,20
	100,00	100,00

Le stannate de palladium se comporte comme le métastannate, en présence des acides chlorhydrique et azotique; par l'action de la chaleur, il perd son eau, mais ne déflagre pas. Il y a donc analogie complète entre ces composés et les sels correspondants d'argent, mais la réaction colorée donnée par les sels de palladium dans ceux de protoxyde d'étain est moins sensible que celle fournie par le nitrate d'argent, à cause de la couleur propre du nitrate de palladium. Du reste, elle ne se produit pas non plus dans les sels de bioxyde d'étain.

XIV. — ACTION DU BICHLORURE DE PLATINE SUR LES SELS DE PROTOXYDE D'ÉTAIN.

Le chlorure de platine versé dans une dissolution de protoxyde d'étain en faible excès donne immédiatement un précipité rouge sang très facile à séparer d'une liqueur incolore contenant l'étain en excès. Ce précipité, bien lavé et séché dans le vide, se présente sous la forme d'une poudre rouge brun qui renferme :

		Théorie.
SnO^2	72,75	72,39
PtO	20,01	20,65
HO	7,24	6,96
	100,00	100,00

nombres qui correspondent à la formule Sn^5O^{10}, PtO, 4HO.

Le métastannate de platine est très facilement dissous par l'acide chlorhydrique étendu, avec lequel il forme une belle liqueur rouge transparente, il est également soluble à froid dans l'acide azotique, qu'il colore faiblement en jaune ; il ne se dissout pas dans l'ammoniaque. Il se comporte avec le protochlorure d'étain en excès comme avec l'acide chlorhydrique, de sorte que, si l'on verse du chlorure de platine dans une solution de chlorure d'étain un peu concentrée, on n'obtient tout d'abord qu'une liqueur fortement colorée en rouge, mais le précipité apparaît dès qu'on ajoute un peu plus de sel de platine, ou lorsqu'on étend d'eau la liqueur colorée. Le métastannate de platine, soumis à l'action de la chaleur se conduit comme les sels analogues de palladium et d'argent ; il perd son eau au rouge sombre, en même temps qu'il déflagre violemment avec incandescence. On obtient alors du métastannate anhydre sous la forme d'une poudre noire devenue tout à fait insoluble, même à chaud, dans l'acide chlorhydrique concentré.

Si l'on renverse l'expérience de manière à verser le protochlorure d'étain dans un excès de chlorure de platine, il se forme une liqueur rouge très foncée, mais pas de précipité; ou bien, s'il s'en produit un, il se dissout dans le chlorure de platine en excès. Cette liqueur rouge, évaporée à 13° dans le vide, au-dessus de fragments de potasse, dépose d'abord des aiguilles rouges de chlorhydrate de chlorure de platine et laisse une liqueur sirupeuse rouge brun très foncée; elle épaissit dans le vide et donne une masse visqueuse semblable à de la mélasse, qui absorbe avec énergie l'humidité atmosphérique en se liquéfiant, mais qui ne dépose pas de cristaux.

Ces réactions, très sensibles, sont encore caractéristiques des protosels d'étain; elles ne se produisent en aucune façon avec les sels de bioxyde, dans lesquels elles permettent de déceler même une très faible proportion de protoxyde d'étain.

XV. En résumé, il résulte des recherches qui viennent d'être exposées que :

1° L'hydrate de protoxyde d'étain peut se transformer en oxyde anhydre, sous l'influence de traces d'un acide capable de fournir avec lui des sels dissociables par l'eau bouillante en acide libre et oxyde, qui se sépare alors sous la forme de cristaux;

2° La même transformation a lieu sous l'influence de sels, tels que le protochlorure d'étain ou le chlorhydrate d'ammoniaque, qui se décomposent en présence de l'eau, en mettant en liberté une petite quantité d'acide qui agit comme au cas précédent;

3° La transformation ne s'effectue pas sous l'influence des acides qui donnent des sels indécomposables par l'eau (acide nitrique); elle n'a pas lieu davantage par l'action de ceux qui donnent des sels que l'eau détruit en formant un sel basique indécomposable dans les conditions de l'expérience (acide sulfurique).

Ainsi, vis-à-vis l'oxyde d'étain, les acides se divisent en deux groupes : 1° les uns (acides chlorhydrique, bromhydrique, acétique, etc.) donnent avec cet oxyde des sels entièrement décomposables par l'eau bouillante et déterminent sa transformation en oxyde anhydre cristallisé, à la suite de réactions successives, comme on l'a précédemment expliqué. Leurs sels, décomposables par l'eau en produisant de l'acide libre (chlorures d'étain, d'antimoine, bromhydrate d'ammoniaque, chlorhydrate d'ammoniaque, biacétates, etc.), se comportent absolument comme les acides eux-mêmes, et comme eux provoqueront la cristallisation de l'oxyde d'étain. 2° Les autres donnant avec cet oxyde des sels indécomposables par l'eau (acide azotique), ou décomposables par ce liquide en donnant un sous-sel que l'eau ne détruit pas (acide sulfurique), ne donneront pas lieu à ces réactions successives, et jamais l'hydrate d'étain ne deviendra oxyde anhydre et cristallisé sous leur influence.

4° La production d'oxyde anhydre cristallisé aux dépens de l'hydrate est déterminée par les alcalis (potasse, soude) à froid ou à chaud, mais ici la réaction est plus complexe et les résultats dépendent à la fois de la température de l'expérience et du degré de concentration de la liqueur. Suivant les circonstances, on peut obtenir à la fois du stannate de potasse et du protoxyde d'étain cristallisé, ou bien ce dernier disparaît entièrement, laissant à sa place du stannate alcalin et de l'étain métallique.

5° L'ammoniaque agit tout différemment : non seulement elle ne provoque pas la transformation de l'hydrate en oxyde cristallisé, mais encore elle l'empêche dans les circonstances où elle aurait lieu, s'il n'y avait pas d'ammoniaque dans la liqueur.

6° L'oxyde d'étain anhydre et cristallisé peut offrir des aspects assez divers, mais qui ne constituent pas à proprement parler des états isomériques définis. Par l'action de

la chaleur rouge le protoxyde d'étain anhydre se décompose partiellement en étain métallique, et bioxyde, qui s'unit avec le protoxyde non décomposé pour former une combinaison dont la formule est $SnO^2, 2SnO$.

7° Enfin les sels d'argent, de palladium et de platine, donnent avec les sels de protoxyde d'étain tantôt des métastannates, tantôt des stannates, suivant les proportions de réactifs mises en présence. Les métastannates d'un côté, les stannates de l'autre, jouissent des mêmes propriétés générales, et, comme ils sont très fortement colorés, ils constituent des réactifs d'une sensibilité très grande, qui permettent de caractériser les sels de protoxyde d'étain et de les distinguer d'avec ceux que forme le bioxyde de ce métal.

DÉTONATION DE L'ACÉTYLÈNE, DU CYANOGÈNE ET DES COMBINAISONS ENDOTHERMIQUES EN GÉNÉRAL;

Par M. BERTHELOT.

1. L'acétylène, le cyanogène, le bioxyde d'azote sont formés avec absorption de chaleur depuis leurs éléments : j'ai trouvé, en effet, que cette absorption s'élève à -61100^{cal} ([1]) pour l'acétylène ($C^4H^2 = 26^{gr}$); à -74500^{cal} pour le cyanogène ($C^4Az^2 = 52^{gr}$); à -21600^{cal} pour le bioxyde d'azote ($AzO^2 = 30^{gr}$). Si l'on réussit à décomposer brusquement ces gaz en leurs éléments, une telle quantité de chaleur, reproduite en sens inverse, élèvera la température de ces derniers vers 3000°, pour l'acétylène et le bioxyde d'azote; vers 4000° pour le cyanogène, d'après un

([1]) Ce chiffre se rapporte au carbone dans l'état de diamant. Pour le carbone amorphe on aurait 3000^{cal} de moins. Même observation pour le cyanogène.

calcul fondé sur les chaleurs spécifiques connues des éléments.

Précisons ce calcul. Nous admettrons pour la chaleur spécifique moyenne de $C^4 = 24^{gr}$ la valeur 12; pour celle de $H^2 = 2^{gr}$: 6,8 à pression constante et 4,8 à volume constant; ces dernières valeurs étant également applicables à l'azote $Az^2 = 28^{gr}$, et à l'oxygène $O^4 = 32^{gr}$, sous le même volume. On trouve ainsi :

Pour l'acétylène décomposé sous pression constante, 3300°; sous volume constant, 3640°;

Pour le cyanogène décomposé sous pression constante, 3960°; sous volume constant, 4375°;

Pour le bioxyde d'azote décomposé sous pression constante, 3200°; sous volume constant, 4500°.

Il est entendu que l'évaluation de ces températures est subordonnée à la constance supposée des chaleurs spécifiques. Quelque opinion que l'on ait à cet égard, il est certain qu'elle donne sur la température une notion plus vraisemblable dans le cas présent, où il s'agit d'une décomposition élémentaire, que dans les réactions où il se forme des corps composés, telles que les combustions de l'hydrogène ou de l'oxyde de carbone, combustions limitées dans leur progrès par la dissociation des corps composés.

2. Cependant il n'avait pas été possible jusqu'ici de déterminer l'explosion de l'acétylène, du cyanogène, ou celle du bioxyde d'azote. Tandis que le gaz hypochloreux détone sous l'influence d'un léger échauffement, du contact d'une flamme, ou d'une étincelle, malgré la grandeur bien moindre de la chaleur dégagée : $+15200^{cal}$ (pour $Cl^2O^2 = 87^{gr}$), chaleur susceptible de porter les éléments de ce gaz à 1250° seulement; au contraire, l'acétylène, le cyanogène, le bioxyde d'azote ne détonent, ni par simple échauffement, ni par le contact d'une flamme, ni sous l'influence d'une série d'étincelles électriques, ni même dans l'arc électrique.

Insistons sur ces différences. La diversité qui existe entre le mode de destruction des combinaisons endothermiques est due à la nécessité d'une sorte de mise en train et de ce travail préliminaire, dont j'ai examiné ailleurs (¹) les caractères et la généralité dans la production des réactions chimiques. Or ce travail ne paraît pas résider dans un simple échauffement, lent et progressif. En effet, je le répète, l'acétylène, le cyanogène, le bioxyde d'azote ne détonent jamais, à quelque température qu'ils soient portés dans nos expériences. Ce n'est pas que ces gaz composés soient très stables : ils se décomposent, en effet, souvent dès le rouge sombre, soit avec formation de polymères (benzine par l'acétylène); soit avec répartition nouvelle de leurs éléments [protoxyde d'azote et gaz hypoazotique par le bioxyde d'azote (²), d'après mes expériences]; mais ils ne font pas explosion, malgré le très grand dégagement de chaleur qui accompagne ces métamorphoses. Ils ne détonent pas davantage, ce qui est plus singulier, sous l'influence de l'arc ou des étincelles électriques, malgré la température excessive et subite développée par celles-ci. Cependant le carbone se précipite aussitôt sur leur trajet, au sein de l'acétylène ou du cyanogène, en même temps que l'hydrogène et l'azote deviennent libres. L'azote et l'oxygène du bioxyde d'azote se séparent de même sur le trajet de l'étincelle. A la vérité, l'oxygène de ce dernier gaz s'unit à mesure avec l'excès du bioxyde environnant, pour engendrer le gaz hypoazotique. Une partie de l'hydrogène et du carbone, mis en liberté aux dépens de l'acétylène, se recombinent de même, sous l'influence de l'électricité, pour reconstituer ce carbure d'hydrogène, le tout formant un système en équilibre (³). On pourrait attribuer à ces circonstances l'absence de propagation de la décomposition; mais cette

---

(¹) *Essai sur la Mécanique chimique*, t. II, p. 6.

(²) *Annales de Chimie et de Physique*, 5ᵉ série, t. VI, p. 198.

(³) *Annales de Chimie et de Physique*, 4ᵉ série, t. XVIII, p. 160, 199.

explication ne vaut pas pour le cyanogène, qui se décompose entièrement ([1]), sans réversion possible.

Elle ne vaut pas davantage pour l'hydrogène arsénié, gaz décomposable avec dégagement de 36700^{cal} ($AsH^3 = 78^{gr}$) d'après M. Ogier. Ce dernier gaz est si peu stable, qu'il se détruit incessamment à la température ordinaire, lorsqu'on le conserve pur dans des tubes de verre scellés. On sait aussi avec quelle facilité la chaleur le décompose jusqu'à sa dernière trace dans l'appareil de Marsh. Une série d'étincelles électriques le détruit également, et d'une façon complète. Cependant l'hydrogène arsénié ne détone, comme je l'ai vérifié, ni sous l'influence de l'échauffement progressif, ni sous l'influence des étincelles électriques.

3. Ainsi, pour les combinaisons endothermiques que je viens d'énumérer, il existe quelque condition, liée à leur constitution moléculaire, qui empêche la propagation de l'action chimique sous l'influence du simple échauffement progressif ou de l'étincelle électrique.

On sait que l'étude des matières explosives présente des circonstances analogues. L'inflammation simple de la dynamite, par exemple, ne suffirait pas pour en provoquer la détonation. Au contraire, M. Nobel a montré que celle-ci est produite sous l'influence de détonateurs spéciaux, tels que le fulminate de mercure, susceptibles de développer un choc très violent. J'ai donné ailleurs la théorie thermodynamique de ces effets, qui semblent dus à la formation d'une véritable onde explosive; onde tout à fait distincte des ondes sonores proprement dites, parce qu'elle résulte d'un certain cycle d'actions mécaniques, calorifiques et chimiques, lesquelles se reproduisent de proche en proche, en se transformant les unes dans les autres : c'est ce que confirment les expériences que je poursuis en ce moment

([1]) Je dis entièrement, à moins qu'il ne renferme quelque trace d'un corps hydrogéné, susceptible de fournir de l'acide cyanhydrique, lequel, au contraire, donne lieu à des équilibres.

avec M. Vieille sur les mélanges d'hydrogène et d'autres gaz combustibles avec l'oxygène. Nous avons montré également que la prépondérance du fulminate de mercure, comme détonateur, ne s'explique pas seulement par la vitesse de décomposition de ce corps, mais surtout par l'énormité des pressions qu'il développe en détonant dans son propre volume; pressions très supérieures à celles de tous les corps connus, et qui peuvent être évaluées à plus de 24000^{kg} par centimètre carré, d'après les données de nos essais.

J'ai été ainsi conduit à tenter de faire détoner l'acétylène, le cyanogène, l'hydrogène arsénié, sous l'influence du fulminate de mercure, et mes expériences ont complètement réussi. En voici le détail.

4. *Acétylène.* — Dans une éprouvette de verre E, à parois très épaisses, on introduit un certain volume d'acétylène, 20^{cc} à 25^{cc} par exemple. Au centre de la masse gazeuse, on place une cartouche minuscule K, contenant une petite quantité de fulminate (0^{gr},1 environ), et traversée par un fil métallique très fin, en contact par son autre bout avec la garniture de fer de l'éprouvette; un courant électrique peut faire rougir ce fil. Le tout est supporté par un tube de verre capillaire CC, en forme de siphon renversé, renfermant un second fil métallique soudé dans le tube et se prolongeant au dehors jusqu'en F. Le tube est fixé lui-même dans un bouchon métallique D, qui ferme l'éprouvette.

La *fig.* 1 représente le système tout disposé; la *fig.* 2, le tube de verre garni de son fil intérieur. La *fig.* 3 représente en grandeur naturelle l'ajutage d'acier P qui fournit passage à ce tube, lequel est mastiqué dans son ajutage, en même temps que le deuxième fil métallique. La *fig.* 4 enfin représente le bouchon d'acier, projeté en grandeur naturelle, avec le trou T, dans lequel est vissé l'ajutage précédent. Ces dispositions permettent de remplir l éprou-

vette de gaz sur le mercure, puis d'y introduire les fils garnis de leur amorce et ajustés sur le bouchon. On serre

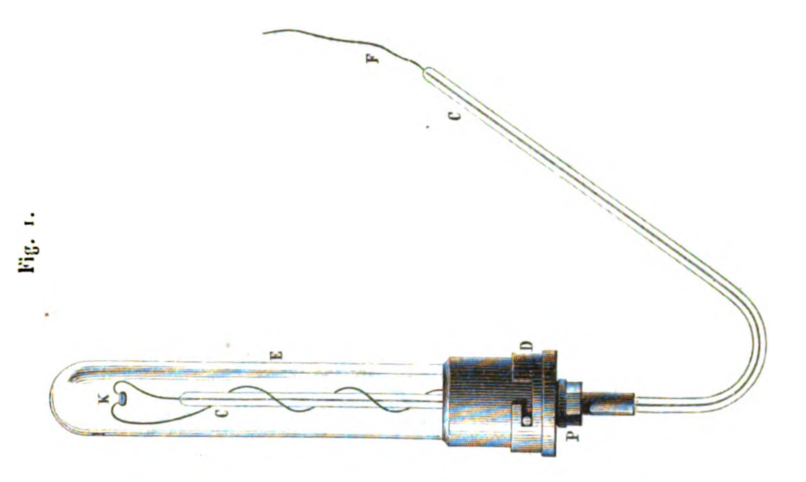


Fig. 1.

celui-ci à l'aide d'une fermeture à baïonnette et on opère la détonation à volume constant.

A cet effet, on fait passer le courant : le fulminate

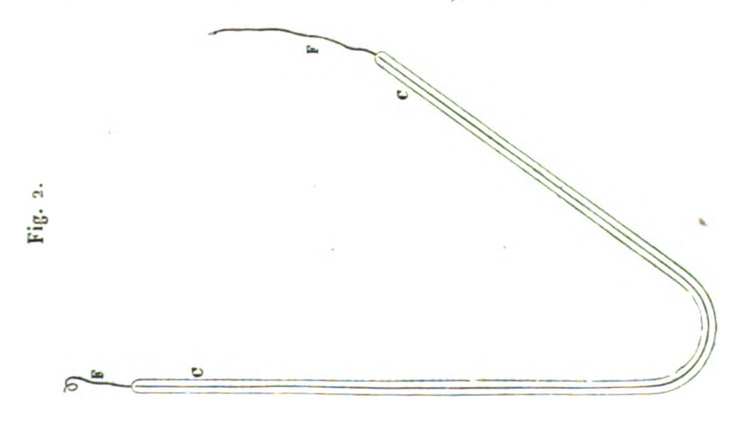


Fig. 2.

éclate, et il se produit une violente explosion et une grande flamme dans l'éprouvette. Après refroidissement, celle-ci se trouve remplie de carbone noir et très divisé; l'acé-

tylène a disparu, et l'on obtient de l'hydrogène libre [1]. On dévisse l'ajutage P sous le mercure; on l'enlève avec le tube capillaire; on enlève également le bouchon, puis on recueille et on étudie les gaz contenus dans l'éprouvette.

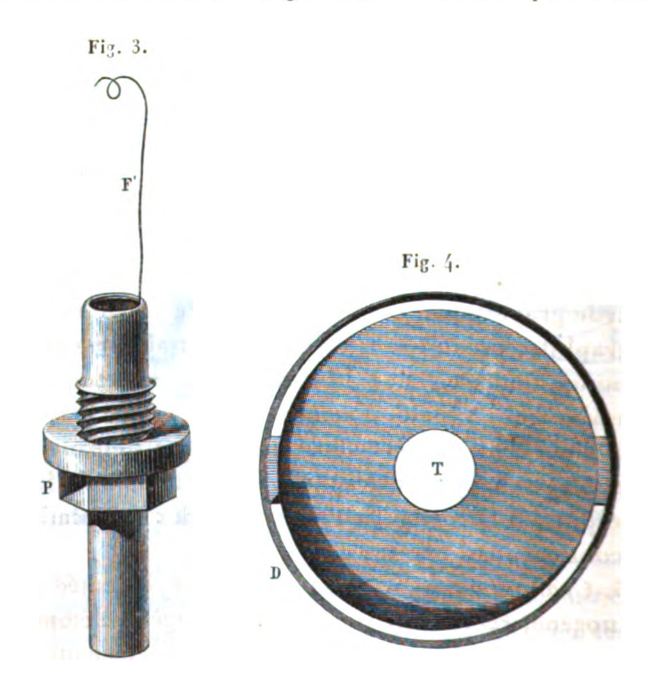


Fig. 3.
Fig. 4.

L'acétylène est ainsi décomposé en ses éléments purement et simplement :

$$C^4H^2 = C^4 + H^2.$$

A peine si l'on retrouve une trace insensible du gaz primitif, un centième de centimètre cube environ; trace attribuable sans doute à quelque portion non atteinte par l'explosion.

La réaction est si rapide que la petite cartouche de papier

(1) Mélangé avec l'azote et l'oxyde de carbone qui proviennent du fulminate, et qui se sont formés d'une façon indépendante.

mince qui enveloppait le fulminate se retrouve ensuite déchirée, mais non brûlée, même dans ses fibres les plus capillaires : ce qui s'explique, si l'on observe que la durée pendant laquelle le papier aurait séjourné dans le milieu détonant serait de l'ordre de $\frac{1}{300000000}$ de seconde, d'après l'épaisseur du papier et les données connues relatives à la vitesse de cet ordre de décomposition.

Le carbone mis à nu affecte le même état général que celui que l'on obtient dans un tube rouge de feu : c'est du carbone amorphe, et non du graphite; il se dissout à peu près en totalité, lorsqu'on le traite à plusieurs reprises par un mélange d'acide azotique fumant et de chlorate de potasse. Cependant il fournit ainsi une trace d'oxyde graphitique, ce qui prouve qu'il contient une trace de graphite, produit sans doute par la transformation du carbone amorphe sous l'influence de la température excessive qu'il a subie. J'ai montré en effet que le carbone amorphe, échauffé vers 2500° par le gaz tonnant, commence à se changer en graphite, et que le noir de fumée, précipité par la combustion incomplète des hydrocarbures, en contient aussi une trace (¹).

5. *Cyanogène.* — La même expérience, exécutée avec le cyanogène, réussit également. Le cyanogène détone sous l'influence du fulminate et se résout en ses éléments :

$$C^4Az^2 = C^4 + Az^2.$$

Il se produit ainsi de l'azote libre, et du carbone amorphe et très divisé, semblable à celui que l'on obtient par l'étincelle électrique. Ce carbone tache le papier à la façon de la plombagine. Cependant ce n'est point du graphite véritable, car il se dissout presque entièrement sous l'influence de traitements réitérés par un mélange d'acide azotique

(¹) *Annales de Chimie et de Physique*, 5ᵉ série, t. XIX, p. 418. L'arc voltaïque produit une transformation plus complète ; mais alors les effets de la chaleur se compliquent de ceux de l'électricité (p. 419).

fumant et de chlorate de potasse. Une trace d'oxyde graphitique, demeurée comme résidu, atteste néanmoins l'existence d'une trace de graphite, ainsi qu'avec l'acétylène.

Cette expérience ne réussit pas toujours : il est arrivé que l'éclatement du fulminate a eu lieu sans que le carbone du cyanogène se soit précipité.

L'azotate de diabenzol, avec lequel j'ai opéré également en l'employant comme détonateur au lieu du fulminate, s'est décomposé sans provoquer la détonation du cyanogène. Le mode de décomposition même de l'azotate de diazobenzol a été différent dans ces conditions, où le détonateur se détruit à une faible pression, de sa décomposition dans la bombe calorimétrique, sous une forte pression, telle que nous l'avons observée avec M. Vieille ([1]). Au lieu d'obtenir tout l'oxygène du composé à l'état d'oxyde de carbone, en même temps que de l'azote libre et un charbon azoté, très poreux et très dense, j'ai observé cette fois, à côté de l'azote, un quart seulement du volume de l'oxyde de carbone théorique, du phénol et une matière goudronneuse.

6. *Bioxyde d'azote.* — Le bioxyde d'azote détone sous l'influence du fulminate de mercure; mais le phénomène est plus compliqué qu'avec les gaz précédents, l'oxyde de carbone produit par le fulminate brûlant aux dépens de l'oxygène du bioxyde d'azote, pour former de l'acide carbonique. Cette combustion paraît avoir lieu aux dépens de l'oxygène libre, et non du gaz hypoazotique formé transitoirement. En effet, le mercure n'est pas attaqué, contrairement à ce qui arrive toujours lorsque ce dernier gaz apparaît un moment.

On aurait donc

$$AzO^2 = Az + O^2,$$
$$C^2O^2 + O^2 = C^2O^4.$$

([1]) Ce Volume, p. 200.

La combustion même de l'oxyde de carbone est caractéristique; car le bioxyde d'azote mêlé d'oxyde de carbone ne détone, ni par l'inflammation simple, ni par l'étincelle électrique.

7. *Hydrogène arsénié.* — L'hydrogène arsénié a détoné sous l'influence du fulminate, et il s'est résolu entièrement en ses éléments, arsenic et hydrogène :

$$AsH^3 = As + H^3,$$

8. Je rappellerai ici mon expérience sur la décomposition brusque du protoxyde d'azote en azote et oxygène. Cette décomposition, qui dégage $+ 20\,300^{cal}$ ($Az^2O^2 = 44^{gr}$), peut être provoquée par la compression subite de 50^{cc} de ce gaz, réduits à $\frac{1}{500}$ de leur volume par la chute soudaine d'un mouton pesant 500^{kg} (1). Au contraire, le protoxyde d'azote ne se décompose que peu à peu, sous l'influence d'un échauffement progressif, ou des étincelles électriques.

9. Toutes ces expériences sont relatives à des gaz, mais les combinaisons endothermiques solides ou liquides offrent la même diversité. Tandis que le chlorure et l'iodure d'azote détonent sous l'influence d'un léger échauffement ou d'une légère friction, le sulfure d'azote a besoin d'être échauffé vers 207°, ou choqué violemment, pour détoner et se résoudre en éléments; il se dégage alors $+ 32\,200^{cal}$ ($AzS^2 = 46^{gr}$), d'après les expériences que j'ai faites avec M. Vieille (2).

10. Le chlorate de potasse lui-même, qui dégage $+ 11\,000^{cal}$ ($ClO^6K = 122^{gr},6$) en se décomposant en oxygène et chlorure de potassium, peut éprouver cette décomposition dès la température ordinaire, si on le frappe fortement avec un marteau sur une enclume, après l'avoir

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 5e série, t. IV, p. 145.

(2) Le présent Volume, p. 202.

enveloppé dans une mince feuille de platine. J'ai trouvé, en effet, qu'il se forme par là une dose sensible de chlorure. Le chlorate pur, à l'état de fusion, détone bien plus facilement, et parfois de lui-même, si l'échauffement est trop brusque : cette détonation a occasionné plus d'un accident dans les laboratoires.

11. Je citerai encore le celluloïde (variété de coton azotique mêlé avec diverses matières). A la température ordinaire, c'est une substance assez stable : cependant j'ai observé, il y a quelques temps, que ce corps détone, lorsqu'il a été amené à la température de son ramollissement, et soumis, dans cet état, au choc du marteau sur l'enclume. En général, les composés et les mélanges explosifs deviennent de plus en plus sensibles aux chocs, à mesure qu'ils approchent de la température de leur décomposition commençante. Mais je ne veux pas m'étendre davantage sur les faits relatifs aux corps solides.

12. J'ai fait encore deux expériences qu'il peut être utile de signaler, malgré leur caractère négatif. L'une d'elles a consisté à faire éclater le fulminate au sein d'une atmosphère de chlore gazeux. Dans l'hypothèse de la nature composée du chlore, envisagé comme un radical endothermique, contenant de l'oxygène, on aurait pu observer les produits de la décomposition provoquée par l'explosion du fulminate. Mais les résultats ont été négatifs, ainsi qu'on devait s'y attendre d'ailleurs d'après les idées reçues. A peine introduit dans l'atmosphère de chlore, le fulminate a détoné de lui-même; mais le chlore n'a pas été détruit.

Ce gaz ayant été absorbé ultérieurement en l'agitant avec du mercure, il est resté de l'oxyde de carbone et de l'azote, dans les rapports de volumes gazeux qui répondent au fulminate, c'est-à-dire sans excès d'acide carbonique ou de quelque autre produit, formé aux dépens du chlore.

13. J'ai également tenté de détruire le glucose, en par-

tant de ce point de vue que les fermentations sont des opérations exothermiques ([1]) : j'ai fait détoner une forte capsule de fulminate (contenant $1^{gr},5$ de cet agent) au sein d'une cartouche métallique entièrement remplie avec une solution aqueuse de glucose au $\frac{1}{5}$. Mais le résultat a été négatif.

14. En résumé, l'acétylène, le cyanogène, l'hydrogène arsénié, c'est-à-dire les gaz formés avec absorption de chaleur, mais qui ne détonent pas par simple échauffement, peuvent être amenés à faire explosion sous l'influence d'un choc subit et très violent, tel que celui qui résulte de l'éclatement du fulminate de mercure. Ce choc ne porte à la vérité que sur une certaine couche de molécules gazeuses, auxquelles il communique une force vive énorme. Sous ce choc, l'édifice moléculaire perd la stabilité relative qu'il devait à une structure spéciale; ses liaisons intérieures étant rompues, il s'écroule et la force vive initiale s'accroît à l'instant de toute celle qui répond à la chaleur de décomposition du gaz. De là un nouveau choc, produit sur la couche voisine, qui en provoque de même la décomposition; les actions se coordonnent, se reproduisent et se propagent de proche en proche, avec des caractères pareils et dans un intervalle de temps extrêmement court, jusqu'à la destruction totale du système.

Ce sont là des phénomènes qui mettent en évidence les relations thermodynamiques directes existant entre les actions chimiques et les actions mécaniques.

([1]) *Essai de Mécanique chimique*, t. II, p. 55.

SUR LE NITRATE DE DIAZOBENZOL;

PAR MM. BERTHELOT ET VIEILLE (1).

1. Le nitrate de diazobenzol est un corps type parmi les substances explosives; en effet, il représente le résidu de deux générateurs azotés, qui ont perdu, l'un (acide nitreux) son oxygène, l'autre (aniline) une partie de son hydrogène, dans l'acte de la combinaison; mais une portion notable de l'énergie elle-même des éléments abandonnés par ces générateurs subsiste dans le résidu diazoïque : elle rend compte de son caractère explosif.

Sa formule en effet est la suivante

$$C^{12}H^4Az^2, AzO^6H;$$

le diazobenzol lui-même étant un composé diazoïque, un nitrile, dérivé de l'aniline et de l'acide nitreux :

$$C^{12}H^7Az + AzO^4H - 2H^2O^2.$$

Le nitrate de diazobenzol est solide, cristallisé, bien défini : il a été proposé comme amorce. Il est fort employé aujourd'hui dans l'industrie pour la fabrication des matières colorantes. Nous en avons étudié la chaleur de formation, la chaleur de détonation et la chaleur de combustion, la densité, ainsi que les pressions développées en vases clos, conformément au programme général, adopté pour l'étude des matières explosives, et dont nous avons fait l'application précédemment au fulminate de mercure (2).

(1) Ce travail, exécuté pour la Commission des substances explosives, est publié avec l'autorisation du Ministre de la Guerre.

(2) *Annales de Chimie et de Physique*, 5e série, t. XXI, p. 564.

L'aniline qui a servi à nos préparations nous a été fournie fort obligeamment par M. Coupier, dans un grand état de pureté : nous le prions d'accepter ici nos remercîments.

2. Nous avons préparé le nitrate de diazobenzol par le procédé connu, en traitant de nitrate d'aniline par l'acide azoteux. On prenait 5gr à 6gr de nitrate d'aniline pur, on le broyait avec un peu d'eau, de façon à former une bouillie, placée dans un tube entouré d'un mélange réfrigérant. On y faisait arriver un courant lent d'acide azoteux, en agitant sans cesse et en évitant avec soin tout l'échauffement. La liqueur rougit d'abord fortement, puis reprend une teinte plus claire : on s'arrête dès qu'elle commence à dégager de l'azote. On ajoute à la liqueur son volume d'alcool, puis un excès d'éther, qui précipite le nitrate de diazobenzol. On lave celui-ci sur une toile avec de l'éther pur, on le presse et on le sèche dans le vide sec. Nous avons obtenu ainsi 87 pour 100 du rendement théorique.

3. *Stabilité.* — Le nitrate de diazobenzol, placé dans l'air sec et à l'abri de la lumière, a pu être conservé pendant deux mois et au delà, sans altération.

Exposé à la lumière du jour, il devient rosé, puis s'altère de plus en plus, quoique lentement.

Cette altération est bien plus marquée sous l'influence de l'humidité : le composé prend d'abord une odeur de phénol, avec une nuance spéciale, puis il se boursoufle à la longue, en devenant noir et en dégageant des gaz. Il suffit de projeter l'haleine sur le composé pour le voir rougir.

Au contact de l'eau, il se détruit immédiatement, comme on sait, en dégageant de l'azote, du phénol,

$$C^{12}H^4Az^2, AzO^6H + H^2O^2 = C^{12}H^6O^2 + Az^2 + AzO^6H,$$

et divers autres produits.

Le nitrate de diazobenzol est aussi sensible au choc que

le fulminate de mercure : il détone sous le choc du marteau, ou par un frottement un peu énergique.

Par échauffement, il détone avec une violence extrême, à partir de 90°. Au-dessous, il se décompose peu à peu et sans détonation, lorsqu'il est chauffé par petites portions. Ainsi le nitrate de diazobenzol est bien plus sensible à l'échauffement que le fulminate de mercure, dont le point de déflagration, dans les mêmes conditions, est situé vers 195°. Il est aussi bien plus sensible à l'humidité et à la lumière, comme il vient d'être dit.

4. *Densité.* — La densité du nitrate de diazobenzol a été trouvée égale à 1,37, au moyen du voluménomètre; soit un tiers de celle du fulminate. Une compression énergique et lentement exercée amène ce corps à une densité apparente voisine de l'unité.

5. *Composition.* — $0^{gr},500$, brûlés par détonation dans une atmosphère d'oxygène pur, ont fourni la dose théorique d'acide carbonique, à $\frac{1}{300}$ près (en moins). Il n'y avait ni oxyde de carbone, ni gaz combustible quelconque dans le résidu.

On a opéré avec $0^{gr},500$, suspendus à l'aide d'un fil métallique susceptible de rougir sous l'influence d'un courant électrique, au centre d'une enceinte de platine remplie d'oxygène. Deux expériences ont donné, en moyenne, $0^{gr},4296$ d'acide carbonique. Calculé : 0,431.

6. *Chaleur de combustion totale.* — Cette combustion a été provoquée de même, dans une bombe calorimétrique, par l'ignition galvanique d'un fil fin de platine. Elle a dégagé, pour 167^{gr} ($1^{éq}$) : $+783^{Cal},9$ à volume constant (deux expériences); ce qui fait $+782^{Cal},9$ à pression constante.

L'oxydation étant complète, comme nous l'avons vérifié, la réaction est représentée par l'équation suivante :

$$C^{12}H^4Az^2, AzO^6H + 23O = 12CO^2 + 5HO + 3Az.$$

7. *Chaleur de formation depuis les éléments.* D'après le chiffre précédent :

$$C^{12}\,(\text{diamant}) + H^5 + Az^3 + O^6$$
$$= C^{12}H^4Az^2, AzO^6H, \text{ absorbe} \ldots\ldots\ldots \quad -47^{Cal},4$$

La formation de l'acide azotique,

$$Az + O^6 + H = AzO^6H \text{ liquide},$$

dégageant d'ailleurs $+41^{Cal},6$, on a encore

$$C^{12} + H^4 + Az^2 + AzO^6H\,(\text{liquide})$$
$$= C^{12}H^4Az^2, AzO^6H \text{ cristallisé, absorbe} \ldots \quad -89^{Cal},0$$

chiffre qui donne une notion plus exacte de la chaleur de formation du diazobenzol lui-même. Encore faudrait-il le diminuer de la chaleur dégagée par la combinaison du diazobenzol avec l'acide nitrique. Mais le diazobenzol libre lui-même est un corps liquide, trop mal défini pour que nous ayons cru pouvoir l'étudier.

Quoi qu'il en soit, de tels chiffres négatifs répondent aux propriétés explosives si caractérisées du composé.

8. *Chaleur de détonation.* — Nous désignons par là la chaleur dégagée par l'explosion pure et simple du nitrate de diazobenzol, explosion qui donne lieu à des produits complexes. On a opéré cette explosion au sein d'une atmosphère d'azote, dans la bombe d'acier précédemment décrite : le feu étant communiqué par l'ignition galvanique d'un fil fin de platine. Ce nitrate, placé dans une petite cartouche d'étain, est suspendu au centre de la bombe, de façon à éviter les actions locales dues au contact des parois.

On a trouvé (deux expériences faites sur $1^{gr},600$), pour 167^{gr} : $+114^{Cal},8$ à volume constant ; soit $688^{Cal},9$ et $686^{Cal},6$; en moyenne $687^{Cal},7$ par kilogramme.

9. Le volume des gaz produits (volume réduit) était $815^{lit},7$ et $820^{lit},0$; en moyenne $817^{lit},8$ par kilogramme, ou $136^{lit},6$ par équivalent.

Ces gaz ont offert la composition suivante, dans les conditions de nos expériences, qui sont celles d'une faible densité de chargement :

C^2AzH.	3,2	soit pour $136^{lit},6$...	4,4
CO....	48,65	» ...	66,4
C^2H^4...	2,15	» ...	2,9
H.....	27,7	» ...	37,9
Az....	18,3	» ...	25,0
	100,0		136,6

On peut remarquer dans cette décomposition explosive que :

1° Il se forme une dose considérable d'acide cyanhydrique.

2° La totalité de l'oxygène, à un centième près, se retrouve sous forme d'oxyde de carbone ; c'est-à-dire que le carbone prend tout l'oxygène et qu'il ne se forme pas d'eau en quantité sensible dans la détonation.

3° Les trois quarts de l'azote seulement se dégagent à l'état libre, un quinzième à l'état d'acide cyanhydrique. Le surplus demeure confiné dans les produits charbonneux de l'explosion : une fraction, la cinquième partie environ du surplus de l'azote, s'y trouve condensée sous forme d'ammoniaque, comme il sera dit plus loin ; mais, tout compte fait, la majeure partie (un demi-équivalent environ) demeure unie au charbon, sous la forme d'un composé azoté fixe et spécial.

4° L'hydrogène libre atteint presque trois équivalent et demi, sur les cinq équivalents que renfermait la matière. Un demi-équivalent forme du gaz des marais ; un demi-équivalent, de l'ammoniaque et de l'acide cyanhydrique, et un demi-équivalent environ demeure uni au charbon.

5° La moitié du carbone, exactement, forme de l'oxyde de carbone. Un neuvième du surplus concourt à former l'acide cyanhydrique et le formène.

6° Le résidu solide renferme près de la moitié (soit $\frac{4}{9}$) du poids du carbone. Un neuvième du surplus entre dans l'acide cyanhydrique et le formène.

La composition brute du résidu n'est pas fort éloignée des rapports $C^{10}H^{2}Az^{2}$: c'est donc un charbon riche en azote et en hydrogène, probablement combinés sous forme de corps condensés et polymérisés.

7° Les gaz produits contiennent, d'après le calcul des analyses précédentes : 75,9 pour 100 du poids de la matière. L'expérience directe, faite par différence, c'est-à-dire d'après la perte de poids de l'appareil, observée en donnant une libre issue aux gaz après l'explosion, a donné 75,6.

8° Le résidu solide pèse dès lors 24,1 centièmes; il se présente sous la forme d'un charbon réduit en poussière impalpable, très volumineux, à odeur ammonicale.

L'ammoniaque libre a été dosée à froid dans ce résidu par le procédé Schlœsing; elle représentait $0^{gr},011$ par gramme d'explosif. Dans les gaz eux-mêmes, on a trouvé $0^{gr},00042$.

10. Le Tableau suivant résume ces résultats, rapportés à 1000 parties en poids :

Azote	libre	189,7		
	sous forme de CyH	16,7	215,5	
	» AzH^3	9,2		251,2
	combiné dans le charbon		35,6	
Oxygène sous forme de CO				287,6
Hydrogène	libre	20,5		
	sous forme de C^2H^4	3,2		
	» CyH	1,2	26,9	
	» AzH^3	2,0		29,9
	combiné dans le charbon		3,0	
Carbone	sous forme de CO	215,8		
	» CyH	14,3	239,6	
	» C^2H^4	9,5		431,3
	Charbon		191,7	

Produits gazeux.......	769,7	1000,0
Résidu..............	230,3	

Le nombre 769,7 l'emporte sur le poids de gaz donné plus haut (758,6), parce qu'il comprend en plus l'ammoniaque.

11. *Équation de décomposition.* — On voit, d'après ce Tableau et la discussion présentée à l'occasion de l'étude des gaz, que, si l'on néglige les perturbations dues aux formations secondaires (acide cyanhydrique, ammoniaque, formène), la réaction principale se réduit à la suivante :

$$C^{12}H^4Az^2, AzO^6H = 6CO + 6C + H^5 + Az^3.$$

Dans la réalité, un dixième environ du carbone non combiné avec l'oxygène demeure uni à l'hydrogène et à l'azote sous la forme gazeuse, en constituant du formène et de l'acide cyanhydrique. Un tiers de l'hydrogène concourt à former ces mêmes gaz, ainsi que l'ammoniaque et des composés fixes. Enfin, un quart de l'azote concourt à former de l'ammoniaque, de l'acide cyanhydrique et un charbon azoté.

12. La décomposition pure et simple du nitrate en oxyde de carbone et éléments libres aurait dû dégager $+201^{Cal},6$, à pression constante; c'est-à-dire $+204^{Cal},7$ à volume constant, d'après la chaleur de combustion totale : au lieu de $+114,8$ trouvés effectivement. Cela prouve que la formation des produits secondaires a absorbé $-89^{Cal},9$. Une telle absorption de chaleur résulte principalement de la formation du charbon azoté; la formation exothermique de l'ammoniaque et du formène compensant à peu près la formation endothermique de l'acide cyanhydrique.

Ceci est conforme au résultat général, d'après lequel les carbures peu hydrogénés et les matières charbonneuses retiennent une portion notable de l'énergie de leurs géné-

rateurs complexes ; ils surpassent dès lors plus ou moins l'énergie des éléments eux-mêmes.

Cette remarque, faite d'abord par l'un de nous sur l'acétylène, est d'une application très étendue pour les décompositions pyrogénées, et elle explique les conditions singulières dans lesquelles certains composés endothermiques prennent naissance, au moment même où l'échauffement détruit les composés organiques.

13. *Tensions en vase clos.* — Pour achever de définir l'explosion du nitrate de diazobenzol, il reste à mesurer les pressions développées par cette explosion.

Nous avons exécuté cette mesure au moyen d'un *crusher* et conformément aux méthodes décrites à l'occasion du fulminate de mercure (*loc. cit.*, p. 569). Les résultats, calculés d'après les hypothèses usitées dans ce genre d'essai par les artilleurs, ont été les suivants :

Densité de chargement.	Poids de la charge.	Pression en kilogrammes par centimètre carré.	Pressions avec le fulminate
	gr	kg	kg
0,1	2,37	990	480
0,2	4,74	2317	1730
0,3	7,11	4581	2700

Dans la dernière expérience faite avec le nitrate de diazobenzol, ce nitrate remplissait tout l'espace vide, et le tube d'acier a été fêlé : ceci indique des effets locaux qui ont pu altérer un peu les résultats.

Les recherches récentes de MM. Sarrau et Vieille sur le tarage des crushers tendent à réduire à moitié la valeur absolue de ces pressions pour des matières aussi vives, mais sans en changer les rapports.

Les pressions du nitrate de diazobenzol sont très supérieures à celles que développe l'explosion du fulminate de mercure, pour une même densité de chargement.

Au contraire, le fulminate détonant dans son propre

volume développerait une pression bien plus grande (24000^{kg} au lieu de 7500^{kg}), en raison de sa grande densité. Les effets de destruction devront donc différer avec les deux explosifs, suivant les densités de chargement. Au contact, ils doivent être et ils sont en effet beaucoup plus marqués avec le fulminate.

La grande vivacité du nitrate de diazobenzol le rend en tous cas plus dangereux; elle peut lui assurer certains avantages dans la pratique; mais la conservation de ce corps sous l'influence de la lumière ou de l'humidité est plus difficile.

RECHERCHES SUR LE SULFURE D'AZOTE;

Par MM. BERTHELOT et VIEILLE.

1. Le sulfure d'azote est un corps cristallisé, très beau et très bien défini, découvert par MM. Fordos et Gélis, et qui a été l'objet de nouvelles recherches par M. Demarçay dans ces derniers temps. La formule de ce corps, AzS^2, répond à celle du bioxyde d'azote, AzO^2 : nous allons montrer qu'il est formé avec absorption de chaleur, de même que tous les composés binaires de l'azote, l'ammoniaque exceptée. Aussi le sulfure d'azote ne peut-il être obtenu que par des méthodes indirectes, et à la condition de tirer de certaines réactions auxiliaires l'énergie consommée dans la réunion du soufre et de l'azote : ces corps doivent être pris à l'état naissant, comme on disait autrefois, c'est-à-dire tirés de combinaisons préexistantes, dont les actions réciproques donnent lieu à de nouveaux composés, dégageant plus de chaleur par leur formation que la production du sulfure d'azote n'en absorbe ([1]).

([1]) Voir *Essai de Mécanique chimique*, t. II, p. 28.

On sait en effet que le sulfure d'azote se prépare en faisant agir le gaz ammoniac sur le chlorure de soufre. Le chlore de ce dernier s'unit à l'hydrogène de l'ammoniaque pour former de l'acide chlorhydrique et consécutivement du chlorhydrate d'ammoniaque; tandis que le sulfure d'azote, mêlé de soufre, prend naissance :

$$4\,AzH^3 + 3S^2Cl = 3(AzH^3, HCl) + AzS^2 + 2S^2.$$

C'est donc la formation de l'acide chlorhydrique, et consécutivement celle du chlorhydrate d'ammoniaque, qui fournissent l'énergie consommée dans la formation du sulfure d'azote. Mais cette dernière n'a pas été mesurée jusqu'ici. En vue de l'obtenir, nous avons d'abord préparé le sulfure d'azote ([1]).

2. Ce sulfure d'azote ainsi obtenu a fourni à l'analyse :

		Théorie.
Az	30,41	30,44
S	69,64	69,56
H	0,01	»
	100,06	100,0

3. *Stabilité.* — Le sulfure d'azote se conserve à l'air sec ou humide. Il peut être mouillé et desséché à 50° à plusieurs reprises, sans altération appréciable.

Il détone avec violence sous le marteau. Cependant sa sensibilité au choc est bien moindre que celle du fulminate de mercure ou du nitrate de diazobenzol.

Par échauffement, il déflagre vers 207°. Cette déflagra-

([1]) Par le procédé de Fordos et Gélis, c'est-à-dire en opérant sur le chlorure de soufre dissous dans le sulfure de carbone, et en purifiant le sulfure d'azote par cristallisation, etc.

Lorsqu'on emploie la benzine, le toluène ou les carbures comme dissolvants, le sulfure d'azote retient quelque dose d'hydrogène, qui se retrouve après sa décomposition explosive sous forme d'hydrogène sulfuré ou à l'état libre.

tion est beaucoup plus lente que celle du fulminate de mercure.

4. *Densité.* — Elle a été trouvée égale à 2,22 à 15°.

5. *Chaleur de détonation.* — On a provoqué l'explosion dans une atmosphère d'azote, au moyen d'un fil fin, mis en incandescence galvanique au sein de nos appareils ordinaires. Deux expériences ont porté sur $2^{gr},997$ et $2^{gr},979$ de matière. Elles ont fourni pour 1^{gr} : $701^{cal},1$ et $700^{cal},4$: en moyenne, $700^{cal},7$ à volume constant; soit

$$AzS^2 \text{ solide} = Az + S^2 \text{ solide} \ldots \begin{cases} \text{à volume const.} \ldots & +32^{Cal},2 \\ \text{à pression const.} & +31^{Cal},9 \end{cases}$$

6. Le volume réduit des gaz recueillis a été, pour 1^{gr} : 244^{cc} et $242^{cc},2$; soit 243^{cc} en moyenne; ou $11^{lit},18$ pour AzS^2. Le volume théorique est $242^{cc},1$. On a vérifié que ces gaz étaient formés par de l'azote pur, à un demi-centième près.

7. La *chaleur de formation* du sulfure d'azote est négative, comme il résulte des chiffres ci-dessus, soit :

$$Az + S^2 \text{ solide} = AzS^2 \text{ solide} \ldots \begin{cases} \text{à volume const.} \ldots & -32^{Cal},2 \\ \text{à pression const.} & -31^{Cal},9 \end{cases}$$

Le signe de cette chaleur de formation est le même que pour le bioxyde d'azote : car l'un de nous a trouvé

$$Az + O^2 = AzO^2 \text{ gaz} \ldots\ldots\ldots\ldots \quad -21^{Cal},6$$

Ceci est une nouvelle preuve de l'analogie qui existe entre les chaleurs de formation des composés oxygénés et des composés sulfurés.

Si l'on opère dans l'air ou dans l'oxygène, le sulfure d'azote brûle et dégage $+170^{Cal},6$ à volume constant :

$$AzS^2 + O^8 = Az + 2S^2O^4.$$

8. *Tensions d'explosion en vase clos.* — Nous avons trouvé :

Densité de chargement.	Pression en kilogrammes par centimètre carré.	
	Sulfure d'azote.	Fulminate.
0,1	815	480
0,2	1703	1703
0,3	2441	2700

Les pressions apparentes développées par l'explosion du sulfure d'azote sont, on le voit, très voisines de celles obtenues avec le fulminate, pour les densités 0,2 et 0,3 de chargement. Mais ces rapports sont un peu incertains, à cause de la différence très marquée qui existe entre les vitesses de décompositions des deux corps. En raison de cette différence, les effets produits par les deux substances, envisagées comme *détonateurs* et jouant le rôle d'amorces, doivent être très dissemblables.

SUR LES COMBUSTIONS OPÉRÉES PAR LE BIOXYDE D'AZOTE;

PAR M. BERTHELOT.

1. Le bioxyde d'azote renferme plus de la moitié de son poids d'oxygène, et cet oxygène, fixé sur un corps combustible, dégage + 21600^{cal} de plus que l'oxygène libre : il semble donc que le bioxyde d'azote doive être un comburant plus actif que l'oxygène libre. Néanmoins cela n'arrive que dans des circonstances toutes spéciales, reconnues par les chimistes du commencement du XIXe siècle : elles ont donné lieu à des expériences que l'on reproduit dans tous les cours, mais dont l'interprétation n'a pas été faite jusqu'ici. J'ai repris cette étude, qui m'a paru jeter beaucoup de lumière sur le travail préliminaire qui précède les réactions et sur les équilibres relatifs multiples dont un système est susceptible.

2. Mettons en présence de l'oxygène libre deux gaz susceptibles de s'y combiner suivant les mêmes rapports de volume, le bioxyde d'azote et l'hydrogène, mélangés préalablement à volumes égaux, $AzO^2 + H^2 + O^2$: il se forme aussitôt du gaz hypoazotique, AzO^4, l'hydrogène étant respecté. Cette préférence se manifeste évidemment en raison de l'inégalité des températures initiales des deux réactions, le gaz hypoazotique se formant à froid, tandis que l'eau prend naissance seulement vers 500° à 600°.

3. Cependant, cette explication est moins décisive qu'il ne paraît, parce que la combinaison du bioxyde d'azote et de l'hydrogène dégage une grande quantité de chaleur ($+ 19000^{cal}$) soit les $\frac{2}{3}$ de la chaleur de formation de l'eau gazeuse ($+ 29500^{cal}$); or cette chaleur devrait élever la température du système jusqu'au degré nécessaire pour combiner l'oxygène avec l'hydrogène.

Pour mettre le phénomène en pleine évidence, j'ai répété l'expérience en doublant le volume de l'oxygène, de façon que la proportion de cet élément pût suffire à la fois à la combustion de l'hydrogène et à celle du bioxyde d'azote : $AzO^2 + H^2 + O^4$.

La réaction, opérée dans ces conditions, ne donne pas lieu davantage à la combustion de l'hydrogène, le gaz hypoazotique se formant seul : soit que l'on fasse arriver le bioxyde d'azote dans le mélange, fait à l'avance, d'oxygène et d'hydrogène; soit que l'on fasse arriver l'oxygène dans un mélange préalable d'hydrogène et de bioxyde d'azote. Or la température développée par cette formation serait de 927°, d'après un calcul fondé sur les chaleurs connues spécifiques des éléments, et en supposant celle du gaz hypoazotique égale à la somme des composants. Il paraît difficile d'expliquer ces faits, autrement qu'en supposant la température réelle beaucoup plus basse; c'est-à-dire en attribuant au gaz hypoazotique une chaleur spécifique supérieure à celle des éléments, conformément à ce

qui arrive pour les chlorures de phosphore, d'arsenic, de silicium, d'étain, de titane, etc., dans l'état gazeux ([1]), et probablement variable avec la température, comme pour l'acide carbonique. C'est, en effet, ce que j'ai vérifié par expérience. Je reviendrai sur cette étude.

Il n'y a là d'ailleurs aucune propriété exceptionnelle du bioxyde d'azote pour empêcher les combustions. En effet, si la température d'inflammation d'un mélange d'oxygène et de gaz combustible, tel que l'oxygène et l'hydrogène phosphoré, est notablement plus basse, l'introduction de quelques bulles de bioxyde d'azote l'embrase aussitôt, comme je l'ai vérifié.

4. Lorsque les expériences faites sur un mélange d'hydrogène et de bioxyde d'azote sont exécutées sur le mercure, il survient une complication, qui répond à un nouveau partage de l'oxygène, le mercure intervenant comme troisième corps combustible, en formant des azotates et azotites basiques. La dose de l'oxygène absorbé devient presque double; mais l'hydrogène ne brûle pas davantage.

5. Ces faits étant admis, voyons ce qui arrive lorsqu'on essaye d'enflammer un mélange d'oxygène et de bioxyde d'azote. Berthollet et H. Davy ont reconnu que cette inflammation n'a lieu, ni sous l'influence de l'étincelle électrique ni sous l'influence d'un corps en combustion. Une allumette en combustion s'éteint au contraire dans un mélange gazeux. Si l'hydrogène de ce mélange s'enflamme quelquefois, c'est en dehors de l'éprouvette et aux dépens de l'oxygène de l'air. Cependant la flamme de l'allumette, ou le trait de feu de l'étincelle électrique, provoque au point échauffé la décomposition du bioxyde d'azote en ses éléments; car cette décomposition a lieu dès 500° à 550°, d'après mes essais ([2]). Mais l'oxygène est pris à mesure par le surplus

---

([1]) *Essai de Mécanique chimique*, t. I, p. 336 et 440.

([2]) *Annales de Chimie et de Physique*, 5e série, t. VI, p. 197.

du bioxyde, sans s'unir pour une proportion notable à l'hydrogène, d'après ce qui vient d'être établi.

6. La réaction entre l'hydrogène et le bioxyde d'azote a lieu cependant, lorsqu'elle est provoquée par une série d'étincelles; mais peu à peu et sur place, comme je l'ai vérifié. En effet, le mélange de bioxyde d'azote et d'hydrogène à volumes égaux, $AzO^2 + H^2$, était réduit, au bout de dix minutes, à moitié, dans ces conditions. Au bout de quelques heures, le bioxyde d'azote avait disparu, mais il restait plusieurs centièmes d'hydrogène libre, et il s'était formé un sel basique, aux dépens du mercure sur lequel on opérait. Ceci prouve que l'oxygène mis à nu par les étincelles a été pris, pour quelque fraction, par le bioxyde d'azote, en formant du gaz hypoazotique, gaz dont la formation était en effet très manifeste. Ce gaz hypoazotique est à son tour détruit en partie par l'hydrogène, sous l'influence de l'étincelle; tandis qu'une autre portion oxyde le mercure, ce qui soustrait une partie de l'oxygène à la réaction ultérieure de l'hydrogène. Bref, la formation du gaz hypoazotique est intermédiaire entre la décomposition du bioxyde d'azote et l'oxydation d'une portion au moins de l'hydrogène. On a donc :

1° $AzO^2 = Az + O^2$;

2° $AzO^2 + O^2 = AzO^4$;

3° $AzO^4 + 2H^2 = 2H^2O^2 + Az$.

Ainsi, pour que l'hydrogène s'oxyde régulièrement, ce n'est pas le bioxyde d'azote qu'il est nécessaire de décomposer, mais le gaz hypoazotique, composé très stable et dont la destruction exige une température excessivement élevée. C'est ce qui explique pourquoi la combustion provoquée par flamme ou par étincelles électriques ne se propage pas.

7. J'ai répété les mêmes expériences avec un mélange de bioxyde d'azote et d'oxyde de carbone : $AzO^2 + C^2O^2$.

Ce mélange n'est pas davantage mis en combustion,

d'après W. Henry : ni par une allumette enflammée, qui s'y éteint, ni par quelques étincelles électriques. Mais j'ai observé qu'une série d'étincelles, prolongée pendant quelques heures, le décompose entièrement. La moitié seulement de l'oxyde de carbone environ est changée par là en acide carbonique, et la combustion se fait si mal qu'il se précipite un peu de carbone sur les fils de platine, comme si l'on opérait avec l'oxyde de carbone pur. Le surplus de l'oxygène du bioxyde d'azote a formé d'abord du gaz hypoazotique, puis des sels basiques de mercure. Ici encore, la température produite sur le trajet de feu de l'étincelle était suffisante pour brûler l'oxyde de carbone; mais tout autour du trait de feu la température baissait rapidement, jusqu'au degré où elle pouvait décomposer encore le bioxyde d'azote sans enflammer l'oxyde de carbone : l'oxygène formé aux dépens du premier composé formait ainsi avec le surplus du gaz hypoazotique.

8. On remarquera le contraste de cette expérience avec la combustion subite de l'oxyde de carbone produit par le fulminate de mercure, éclatant au sein du bioxyde d'azote (ce Volume, p. 190). C'est que ce dernier agent met à nu, du premier coup, tout l'oxygène du bioxyde, sans passer par l'état de gaz hypoazotique.

9. Examinons de plus près la liste des gaz et autres corps susceptibles de brûler directement aux dépens du bioxyde d'azote, par simple inflammation, ou par explosion électrique, et cherchons les causes de la différence qui existe entre la réaction de ces corps et la réaction de ceux qui ne brûlent point immédiatement. Ne s'enflamment point :

Le bioxyde d'azote et l'hydrogène, à volumes égaux,

$$AzO^2 + H^2;$$

Le bioxyde d'azote mêlé pareillement d'oxyde de carbone,

$$AzO^2 + C^2O^2;$$

Le bioxyde d'azote mêlé de formène, $4\,AzO^2 + C^2H^4$;

Le bioxyde d'azote mêlé de formène chloré,

$$3\,AzO^2 + C^2H^3Cl;$$

Et même le bioxyde d'azote mêlé d'éther méthylique,

$$6\,AzO^2 + (C^2H^2)^2H^2O^2.$$

La combustion de ces mélanges n'a lieu ni au contact d'une flamme, ni sous l'influence des étincelles électriques.

Je rappellerai encore que le soufre simplement enflammé s'éteint dans le bioxyde d'azote.

Cette absence de combustion est surtout remarquable avec l'éther méthylique, lequel prend la même dose d'oxygène et dégage à peu près la même quantité de chaleur que l'éthylène, gaz qui brûle au contraire aux dépens du bioxyde d'azote : les deux mélanges occupent un volume identique.

10. Au contraire, le contact d'une allumette enflamme les mélanges suivants, toujours formés suivant les rapports de volume équivalents :

Le bioxyde d'azote mélangé de cyanogène,

$$4\,AzO^2 + C^4Az^2;$$

Le bioxyde d'azote mélangé d'acétylène,

$$5\,AzO^2 + C^4H^2;$$

Le bioxyde d'azote mélangé d'éthylène, $6\,AzO^2 + C^4H^4$.

Ces combustions, provoquées par une flamme dans une éprouvette, sont graduelles, progressives, et ne donnent lieu qu'à des explosions presque nulles, comme celle de l'oxyde de carbone par l'oxygène.

Lorsqu'on les provoque au moyen d'une forte étincelle électrique, elles ont lieu également, et même avec une violence singulière : ce qui montre la différence du mode de propagation de l'action chimique.

Je rappellerai ici que le phosphore brûle avec vivacité dans le bioxyde d'azote; qu'il en est de même du soufre

bouillant, du charbon, *mis à l'avance en pleine incandescence,* et que le sulfure de carbone brûle aussi dans ce gaz avec une grande vivacité; ce sont des expériences classiques.

11. La cause principale de ces diversités est facile à assigner : c'est la différence entre les températures développées par les corps combustibles, brûlant aux dépens du bioxyde d'azote.

Le calcul théorique de ces températures peut être fait, en admettant, comme à l'ordinaire, que la chaleur spécifique d'un gaz composé est égale à la somme de ses éléments, et que chacun de ceux-ci, sous le poids moléculaire, possède la même chaleur spécifique que l'hydrogène, soit 6,8 pour $H^2 = 2^{gr}$. Les températures ainsi calculées ne sont certes pas les températures véritables; mais il est permis d'admettre que l'ordre des grandeurs relatives est le même, et cela suffit pour nos comparaisons.

Mélanges qui ne s'enflamment pas (températures de combustion théoriques).

$AzO^2 + H^2$ (l'eau gazeuse)	5900°
$AzO^2 + C^2O^2$..........................	6600
$3AzO^2 + C^2H^3Cl$ (eau gazeuse)...........	5700
$4AzO^2 + C^2H^4$ (eau gazeuse).............	6300
$6AzO^2 + [C^2H^2]^2H^2O^2$ (eau gazeuse)	6000
$2AzO^2 + S^2$ pris vers 15°.............	6600

Mélanges qui s'enflamment.

$4AzO^2 + C^4Az^2$......................	8500
$5AzO^2 + C^4H^2$ (eau gazeuse)............	8700
$6AzO^2 + C^4H^4$ (eau gazeuse)............	7400
$6AzO^2 + C^2S^4$.........................	7500
$2AzO^2 + C^2$............................	8200
$5AzO^2 + P^2$............................	10200
$4AzO^2 + PH^3$..........................	8400
$2AzO^2 + S^2$ chauffés à l'avance vers 450° ...	7050

On remarquera que la température théorique de combustion du soufre, pris vers 15° par le bioxyde d'azote (6600°), est très voisine de la limite : aussi ne brûle-t-il pas. Si le soufre est contenu dans un vase échauffé, et maintenu lui-même à une température voisine de 450° par son ébullition, le bioxyde d'azote se trouvant porté rapidement au contact du vase vers la même température, de façon à surélever d'autant la température de combustion du mélange (voir *Essai de Méc. chim.*, t. I, p. 331), le soufre doit, au contraire, brûler dans le bioxyde d'azote. C'est ce qu'on observe, comme on sait, en opérant avec le soufre placé dans un petit creuset chauffé préalablement vers le rouge.

Les températures de combustion ainsi calculées sont en général voisines de celles que l'on calculerait en employant l'oxygène libre; l'excès de chaleur produit par la décomposition du bioxyde d'azote étant compensé par la nécessité d'échauffer l'azote. Tous ces chiffres, je le répète, n'expriment pas des valeurs absolues; mais il est permis de les regarder comme marquant l'ordre relatif des températures de combustion.

12. Ce tableau, ainsi entendu, montre que la propriété de brûler aux dépens du bioxyde d'azote, sous l'influence d'une flamme ou d'une étincelle électrique, dépend surtout de la température développée. La comparaison de l'éthylène avec l'éther méthylique est surtout décisive à cet égard, car les rapports de volume entre le gaz combustible et le gaz comburant sont exactement les mêmes, et les chaleurs dégagées (451,1 et 443,8) ne diffèrent pas sensiblement; mais l'éther méthylique renferme en plus les éléments de l'eau, ce qui abaisse la température de combustion.

En résumé, parmi les corps compris dans le tableau, aucun de ceux qui développent une température théorique inférieure à 7000° ne s'enflamme; tandis que tous les corps qui développent une température supérieure brûlent ou détonent. Il est probable que cette circonstance est liée

avec la formation préalable du gaz hypoazotique aux dépens du bioxyde d'azote (*voir* plus haut), et par suite avec la nécessité d'une très haute température pour régénérer aux dépens du gaz hypoazotique l'oxygène indispensable aux combustions.

13. Au lieu de détruire le gaz hypoazotique par l'échauffement à une température excessivement élevée, on peut le décomposer par une réaction chimique à une température plus basse; ce qui abaisse la limite théorique de la température de combustion.

C'est précisément ce qui arrive au gaz ammoniac. Ce gaz, en effet, mêlé de bioxyde d'azote, $3 AzO^2 + 2 AzH^3$, s'enflamme au contact d'une allumette, et détone, d'après W. Henry, sous l'influence de l'étincelle électrique. La température théorique de combustion du mélange (5200°) est cependant moindre que toutes les précédentes. Mais, par contre, le gaz hypoazotique réagit, même à froid, sur le gaz ammoniac, et la réaction se développe plus simplement encore par l'introduction de l'oxygène dans un mélange de bioxyde d'azote et de gaz ammoniac. A froid, elle produit à la fois de l'azote et de l'azotite d'ammoniaque ([1]), lequel, à une haute température, se résout en azote et eau : on obtient donc, en définitive,

$$AzO^2 + O + AzH^3$$
$$= Az^2 + 3HO, \text{ dégage (eau gazeuse)} \ldots\ldots \quad + 98000^{cal}.$$

Toute parcelle de bioxyde d'azote détruite par l'étincelle, avec formation d'oxygène libre, détermine donc une nouvelle réaction, qui dégage de la chaleur et propage aisément la combustion du système; ce qui n'a pas lieu pour les gaz qui n'exercent pas de réaction spéciale sur le gaz hypoazotique.

([1]) Voir mes observations, *Annales de Chimie et de Physique*, 5ᵉ série, t. VI, p. 208.

RECHERCHES SUR L'ACIDE PERCHLORIQUE;

Par M. BERTHELOT.

---

1. La suite de mes recherches sur les oxacides de chlore et des éléments halogènes ([1]) m'a conduit à étudier la chaleur de formation de l'acide perchlorique : les résultats obtenus, non sans de grandes difficultés, mettent en évidence un certain nombre de faits chimiques nouveaux. Ils montrent en même temps comment la Thermochimie éclaircit les différences de stabilité et d'activité qui existent entre l'acide perchlorique pur et le même acide uni à une dose d'eau plus considérable.

2. On sait en effet, par les recherches de M. Roscoë principalement ([2]), qu'il existe plusieurs hydrates perchloriques, savoir : l'acide monohydraté proprement dit, ClO^8H; un hydrate cristallisé, $ClO^8H, 2HO$, et un hydrate $ClO^8H, 4HO$, volatil vers 200° et en partie dissociable dans les conditions mêmes de sa distillation. J'ai reproduit ces expériences et j'ai même réussi à obtenir le premier acide sous la forme cristallisée. Il suffit de prendre l'acide liquide, lequel contient quelques centièmes d'eau excédante, et de le placer dans un mélange réfrigérant. L'acide cristallise; on décante l'eau mère. On le laisse se liquéfier, on le fait cristalliser de nouveau, et on obtient ainsi finalement un acide fusible vers + 15°, point de fusion probablement encore trop peu élevé. J'en ai vérifié la composition par l'analyse. C'est un corps excessivement avide d'eau, et qui répand à l'air de très épaisses fumées.

([1]) *Annales de Chimie et de Physique*, 5e série, t. V, p. 338 (acide hypochloreux); t. X, p. 377 (acide chlorique et chlorates); t. XIII, p. 18 (acides bromique et hypobromeux); et p. 20 (acide iodique et iodates).

([2]) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXXI, p. 346; 1861.

3. La dissolution de l'acide monohydraté liquide, ClO^8H, dans cent fois son poids d'eau à 19°, dégage : $+20^{Cal},3$.

L'expérience est assez délicate, à cause de la promptitude avec laquelle l'acide attire l'humidité pendant sa pesée, et à cause de la violence avec laquel il réagit sur l'eau, au moment de l'essai calorimétrique.

Le chiffre précédent est énorme; il surpasse la chaleur de dissolution de tous les acides monohydratés communs, étant plus que double, par exemple, de celui de l'acide sulfurique hydraté, SO^4H.

Il est à peu près égal aux chaleurs mêmes de dissolution des acides sulfurique anhydre (+ 18,7) et phosphorique anhydre (+ 20,8), les plus considérables qui soient connues jusqu'à présent; mais elles se rapportent à des corps anhydres. Le chiffre + 20,3 surpasse également les chaleurs de dissolution des hydracides, bien que ces dernières soient accrues de 6^{Cal} à 8^{Cal}, en raison de l'état gazeux des hydracides.

Cette énorme chaleur d'hydratation de l'acide perchlorique explique l'extrême différence qui existe entre les réactions de cet acide étendu d'eau, condition où il est à peu près aussi stable que l'acide sulfurique étendu, et les réactions de l'acide monohydraté, lequel enflamme le gaz iodhydrique et agit avec une violence explosive sur les corps oxydables. On y reviendra tout à l'heure.

4. L'acide perchlorique monohydraté se décompose spontanément, comme M. Roscoë l'a remarqué. D'abord incolore, il se colore en jaune, puis en rouge et en rouge brun, et finit par dégager des gaz, qui exposent à l'explosion des récipients : explosion d'autant plus à craindre, que le col des flacons à l'émeri ne tarde pas à être soudé, par suite de la formation des cristaux du second hydrate perchlorique.

L'acide qui a éprouvé une décomposition partielle ne convient pas pour la mesure de la chaleur d'hydratation,

laquelle devient de moins en moins considérable, par suite de la formation d'eau qui accompagne cette décomposition. Malgré cette formation d'eau, le titre acidimétrique de l'acide, rapporté au poids équivalent de l'acide perchlorique, ne baisse pas, et il peut même augmenter un peu en apparence, parce que les acides oxygénés inférieurs du chlore ont un équivalent moindre que celui de l'acide perchlorique. C'est une cause d'erreur qu'il importe de signaler.

5. Une décomposition analogue se produit sous l'influence de la chaleur et ne permet pas de redistiller l'acide perchlorique. Elle a lieu aussi dans les conditions mêmes de la préparation de l'acide perchlorique, au moyen du perchlorate de potasse et de l'acide sulfurique, comme le montre le dégagement incessant du chlore qui accompagne la distillation. L'acide monohydraté semble ne pouvoir être obtenu qu'à la condition d'être entraîné par un gaz : aussi ne l'obtient-on qu'en petite quantité.

Ceci tient à ce que la décomposition de l'acide perchlorique dégage de la chaleur. Dans la préparation même de cet acide au moyen du perchlorate de potasse et de l'acide sulfurique concentré, la réaction, une fois provoquée par l'action d'une source extérieure de chaleur, continue d'elle-même, cette source étant écartée, et cela avec une violence susceptible parfois de donner lieu à une explosion; ce qui prouve que la réaction est exothermique. En même temps, il se dégage du chlore et de l'oxygène, qui entraînent la vapeur perchlorique et en rendent la condensation difficile.

6. Donnons quelques détails sur les réactions oxydantes exercées par l'acide perchlorique.

En solution étendue, cet acide n'est réduit par aucun corps connu. Ni l'acide sulfureux, ni l'acide sulfhydrique, ni l'acide hydrosulfureux [1], ni l'acide iodhydrique, ni

---

[1] J'ai spécialement vérifié par des pesées précises que cet acide, an-

l'hydrogène libre, ni le zinc en présence des acides, ni l'amalgame de sodium en présence de l'eau pure, acidulée ou alcaline, ni l'électrolyse n'exercent d'action : l'acide perchlorique et les perchlorates dissous sont aussi stables que les sulfates eux-mêmes.

Mais il en est tout autrement de l'acide monohydraté, parce qu'il dégage en plus les $+ 20^{Cal},3$ répondant à sa chaleur de dissolution.

Les hydrates $ClO^8H + 4HO$ (liquide) même,

$$ClO^8H + 2HO \text{ (cristallisé)},$$

dont la chaleur de dissolution s'élève seulement à $+ 5^{Cal},3$ pour le premier, à $+ 7^{Cal},7$ pour le second [1], ne paraissent guère plus actifs que l'acide étendu lui-même; d'après des dosages que j'ai faits avec le gaz iodhydrique, le gaz sulfureux et l'acide arsénieux solide.

L'acide perchlorique monohydraté se comporte tout autrement. Mis en présence des corps oxydables, tantôt il demeure presque inactif, à la façon de l'acide azotique mis en rapport avec le fer passif; tantôt il les attaque subitement et avec une violence explosive. C'est ainsi qu'il enflamme le gaz iodhydrique, l'iodure de sodium (par suite de la formule préalable du même gaz); il attaque très énergiquement l'acide arsénieux, etc.

Avec les corps hydrogénés, la formation de l'eau limite l'action, en transformant une partie de l'acide en hydrate supérieur.

L'acide arsénieux n'offre pas ces inconvénients : il produit un oxychlorure intermédiaire entre ce corps et l'acide arsénique et que j'ai déjà signalé en parlant des déplace-

---

noncé récemment comme capable de réduire les perchlorates, n'agit pas, en réalité, en dehors des petites quantités de chlorates que les perchlorates renferment souvent.

(1) + 11,7 environ dans l'état liquide.

ments réciproques de l'oxygène et des corps halogènes ([1]). Dans les nombreux essais que j'ai exécutés, je n'ai pas réussi à utiliser cette réaction pour les mesures calorimétriques, même en dissolvant les produits dans la soude, pour obtenir un état final bien défini. Mais on n'y parvient pas, à cause de la constitution incertaine de l'acide arsénique formé, laquelle offre des différences analogues à celle des divers acides phosphoriques. Il en résulte que la saturation de cet acide arsénique par la soude dégage beaucoup moins de chaleur que celle de l'acide arsénique normal, ce qui trouble tous les calculs.

Je citerai seulement les chiffres suivants, résultant de mes données analytiques et qui montrent la multiplicité des modes simultanés de décomposition de l'acide perchlorique.

$1^{gr},175$ de cet acide, en présence de l'acide arsénieux en grand excès, se sont répartis de la manière suivante :

$0^{gr},246$ ont cédé tout leur oxygène (O^8) à l'acide arsénieux;

$0^{gr},139$ se sont détruits en $HCl + O^8$;

$0^{gr},145$ en $Cl + O^7 + HO$;

$0^{gr},645$ ont été retrouvés inaltérés.

Quelques milligrammes seulement avaient formé de l'acide chloreux, d'après un dosage spécial.

7. J'ai mesuré la chaleur dégagée par l'union de l'acide perchlorique avec diverses bases, à 18°.

ClO^8H ($1^{éq} = 6^{lit}$)	$+ NaO$ ($1^{éq} = 6^{lit}$) dégage....	$+14,25$
»	$+ 2^c NaO$	$+ 0,07$
ClO^8H ($1^{éq} = 6^{lit}$)	$+ BaO$ ($1^{éq} = 6^{lit}$)	$+14,47$
»	$+ 2^c BaO$	$+ 0,08$
ClO^8H ($1^{éq} = 6^{lit}$)	$+ AzH^3$ ($1^{éq} = 4^{lit}$)	$+12,90$
»	$+ 2^c AzH^3$	$+ 0,00$

([1]) *Annales de Chimie et de Physique*, 5e série, t. XV, p. 211.

La potasse dégage la même quantité de chaleur que la soude; mais les solutions ont été prises deux fois aussi étendues, afin d'éviter la précipitation du perchlorate.

Ajoutons ici la chaleur de dissolution des perchlorates, d'après mes anciens essais. Vers 10° :

ClO^8K absorbe	$-12,1$
ClO^8Na	$-3,5$
ClO^8Ba	$-0,9$

Enfin, j'ai mesuré récemment :

ClO^8AzH^4 (1 partie + 40 parties d'eau) à 20°. $-6,36$

8. Calculons maintenant la chaleur de formation de l'acide perchlorique et des perchlorates, depuis leurs éléments. D'après les expériences qui seront citées à la page 225,

$$Cl + O^8 + K = ClO^8K \text{ solide, dégage...} \quad +112^{Cal},5$$

De ce chiffre et des données précédentes, résulte :

$Cl + O^8 + H = ClO^8H$ liq. pur, dégage.	$+19,1$
$Cl + O^8 + H + \text{eau} = ClO^8H$ étendu...	$+39,35$
$Cl + O^8 + K = ClO^8K$ dissous........	$+100,4$
$Cl + O^8 + Na = ClO^8Na$ solide.......	$+100,2$; dis. $+96,7$
$Cl + O^8 + H^4 + Az = ClO^8H, AzH^3$ sol.	$+79,7$

9. On tire de ces chiffres :

ClO^8H pur liq. $= HCl$ gaz $+ O^8$, dégage.	$+2,9$
» $= Cl + O^7 + HO$ gaz. .	$+9,9$; HO liq. $+14,9$
ClO^8H étendu $= HCl$ étendu $+ O^8$...	nul
ClO^8H étendu $= Cl$ gaz $+ O^7 + HO$ liq.	$-4,9$

nombres qui rendent compte de la différence entre la stabilité de l'acide concentré et de l'acide étendu, ainsi que de la facile décomposition de l'acide concentré.

On a encore

ClO^8K solide $=$ KCl solide $+ O^8$. . . — 7,5
ClO^8Na solide $=$ NaCl solide $+ O^8$. . . — 3,0
ClO^8Ba solide $=$ BaCl solide $+ O^8$. . . . . — 1,1

Le changement d'un perchlorate solide en chlorure, à la température ordinaire, absorbe donc de la chaleur, c'est-à-dire qu'il ne saurait devenir explosif; tandis que le contraire arrive pour les chlorates, d'après mes mesures.

Le signe du phénomène ne parait pas d'ailleurs devoir changer avec l'élévation de la température, la chaleur spécifique moléculaire du perchlorate de potasse, par exemple (26.3), étant inférieure à la somme de celles du chlorure et de l'oxygène (33.9); c'est-à-dire que vers 400° l'écart, loin de diminuer, serait accru de 3^{Cal} environ en valeur absolue.

10. Le changement du chlorate de potasse en perchlorate par la chaleur est dès lors exothermique, comme on aurait pu le prévoir.

$4ClO^6K = 3ClO^8K + KCl$, dégagerait, à la temp. ord. + 63

Ceci est conforme d'ailleurs à la relation thermique déjà observée entre les hypochlorites et les chlorates, les derniers étant plus stables que les premiers, mais aussi formés avec une moindre absorption de chaleur.

11. Les relations thermiques montrent également que la décomposition du perchlorate d'ammoniaque doit être explosive, car

ClO^8H, AzH^3 sol. $= Cl + O^4 + Az + 4HO$ liq., dég. $+ 58^{Cal},3$
» » l'eau gaz. $+ 38^{Cal},3$

Avec le sel fondu, on aura en plus la chaleur de fusion. C'est ce que l'expérience vérifie.

En effet, le perchlorate d'ammoniaque chauffé fond d'abord, puis le liquide devient incandescent, en prenant la forme sphéroïdale; la perle brillante ainsi produite se

décompose avec une extrême rapidité en chlore libre, oxygène et eau, avec production d'une flamme jaunâtre. Le sel ne détone cependant pas, du moins lorsqu'on opère sur une petite quantité. Ces phénomènes rappellent la décomposition de l'azotate d'ammoniaque (*nitrum flammans*), mais avec un peu plus d'intensité.

12. Nous avons remarqué plus haut combien est grande la chaleur de dissolution (+ 20,3) de l'acide perchlorique hydraté, ClO^8H, laquelle est plus que double de celles de tous les autres acides monohydratés et comparable à celles des acides anhydres les plus puissants. La grandeur des chaleurs dégagées se poursuit jusque dans les hydrates secondaires. Celle du deuxième hydrate

ClO^8H liq. + H^2O^2 liq. = ClO^8H, H^2O^2
dégage, l'hydrate étant solide....... $+12^{Cal},6$

elle dégage + 8,6 environ, s'il est envisagé comme liquide.

La formation du troisième hydrate

$ClO^8H, H^2O^2 + H^2O^2 = ClO^8H, 2H^2O^2$ liquide,
dégage en plus........................ + 7,4

valeur comparable à la chaleur de formation de l'hydrate sulfurique secondaire.

Ces nombres viennent à l'appui de l'opinion qui regarderait les hydrates perchloriques comme le dernier indice du caractère quintibasique, reconnu dans l'acide periodique. Ces caractères ne se traduiraient plus que par la formation des hydrates, avec un grand dégagement de chaleur, l'acide perchlorique produisant seulement des sels monobasiques. J'ai déjà montré dans une autre série, RO^6H, comment on passe des acides chlorique et azotique, monobasiques, à l'acide phosphorique, tribasique, par l'acide iodique, qui offre certains caractères intermédiaires [1].

---

[1] *Annales de Chimie et de Physique*, 5e série, t. XII, p. 313 et 314.

On voit par ces développements comment la Thermochimie rend compte des propriétés caractéristiques des perchlorates et spécialement de l'opposition singulière qui existe entre les réactions oxydantes si énergiques de l'acide concentré et la grande stabilité de l'acide étendu.

....

CHALEURS SPÉCIFIQUES ET CHALEURS DE DILUTION DE L'ACIDE PERCHLORIQUE;

PAR M. BERTHELOT.

I. Voici quelques données que j'ai déterminées dans le cours de mes recherches sur l'acide perchlorique.

Les chaleurs spécifiques moléculaires des dissolutions de cet acide, entre 40° et 15°, peuvent être représentées par la formule empirique suivante, qui s'applique depuis $n = 6$ aux dissolutions $ClO^8H + n HO$.

$$C = 18n - 2,3 + \frac{273,8}{n} - \frac{742,2}{n^2}.$$

Voici les résultats expérimentaux :

Composition.	Chaleur spécifique pour l'unité de poids.		Chaleur moléculaire.
$ClO^8H +$	trouvé.	calculé.	$n HO +$
6,17 HO....	0,501	0,5005	22,63
10,8 HO....	0,575	0,572	17,1
19,18 HO ...	0,6705	0,669	10,5
92,7 HO....	0,893	0,893	0,6
1180 HO....	0,993	0,994	0,0

II. Les *chaleurs de dilution* ont été mesurées sur les liquides suivants :

A partir de ClO^8H, *chaleur résultant de la dilution totale et immédiate.*

Composition. $ClO^8H + nHO$.			Dilution totale jusqu'à 1200 HO. Chaleur dégagée.
			Cal
$n =$	0	(acide pur liquide)	+ 20,3 à 13°
$n =$	2	» (cristallisé)	+ 7,72 à 18°
		» liquide (d'après la courbe)	+ 11,7 »
$n =$	2,86		+ 7,37 à 18°
$n =$	4	(d'après la courbe)	+ 5,3 »
$n =$	4,65		+ 4,36 à 21°
$n =$	6,17		+ 1,23 »
$n =$	8,3		+ 0,60 »
$n =$	10,43		+ 0,31 »
$n =$	12,56		+ 0,048 »
$n =$	19		− 0,237 »
$n =$	92,7		− 0,093 »
$n =$	193		− 0,025 »
$n =$	393		− 0,00 »

A partir de ClO^8H, *chaleur résultant de la dilution progressive.*

Dilution progressive par n' HO additionnels.

	Quantité d'eau $= n'$.	Chaleur dégagée (état liquide).
		Cal
$n' =$	2	+ 8,6
$n' =$	2	+ 6,4
$n' =$	2,17	+ 4,1
$n' =$	2,13 à 12°	+ 1,345
$n' =$	2,13 à 13°	+ 0,63
$n' =$	2,13 à 13°,5	+ 0,29
$n' =$	6,4 à 13°	+ 0,285
$n' =$	73,7 à 13°	− 0,144
$n' =$	100 à 14°	− 0,068
$n' =$	200 à 14°	− 0,025
$n' =$	800 à 14°	0,00

Les résultats de la deuxième colonne du tableau qui représente la dilution totale peuvent être représentés par une courbe de forme hyperbolique. A partir de l'acide le plus concentré, jusque vers $n = 4$, la courbe se confond presque avec sa tangente ; puis elle s'infléchit rapidement de $n = 6$ à $n = 19$.

Dans cette portion de la courbe, lorsque les quantités d'eau ajoutées croissent en progression arithmétique, les quantités de chaleur dégagées décroissent sensiblement en progression géométrique, comme le montrent les nombres du deuxième tableau depuis $+ 1^{Cal},345$; relation assez générale et signalée déjà dans beaucoup d'autres cas [1].

Cependant vers $n = 20$, on arrive à un liquide tel que toute addition d'eau y détermine une absorption de chaleur, notable d'abord, puis décroissante. La courbe coupe l'axe des x pour $n = 19,7$; elle s'abaisse au-dessous, puis elle remonte et s'en rapproche asymptotiquement, à mesure que la dilution s'accroît.

Cette marche singulière de la courbe d'hydratation n'est pas propre à l'acide perchlorique ; je l'ai déjà signalée et discutée pour l'acide azotique, pour la soude, etc. Elle est constatée ici vers 13° ; mais elle se modifie avec la température, de telle façon que, un peu au-dessus de 20°, toute dilution donne lieu à de la chaleur, comme je l'ai vérifié ; mais je ne crois pas utile de revenir sur les considérations que j'ai développées à cet égard, spécialement en ce qui touche les relations qui existent entre les changements de la courbe d'hydratation avec la température et les chaleurs spécifiques moléculaires [2].

---

(1) *Essai de Mécanique chimique*, t. I, p. 403 et 404.

(2) *Essai de Mécanique chimique*, t. I, p. 520 à 522, 399 à 401.

SUR LA CHALEUR DE FORMATION DU PERCHLORATE DE POTASSE;

PAR MM. BERTHELOT ET VIEILLE.

Nous avons déterminé la chaleur de formation du perchlorate de potasse, en mélangeant ce corps dans une proportion exactement équivalente avec une matière combustible, explosive par elle-même, et dès lors susceptible de donner lieu à une réaction instantanée, telle que le picrate de potasse et le picrate d'ammoniaque. La même matière étant brûlée d'autre part par l'oxygène libre, la différence entre les deux quantités de chaleur mesurées représente l'excès de la chaleur développée par la réaction de l'oxygène libre sur la chaleur développée par la réaction de l'oxygène combiné; c'est-à-dire la chaleur absorbée ou dégagée par la décomposition du perchlorate de potasse en oxygène libre et chlorure de potassium

$$ClO^8K \text{ solide} = KCl \text{ solide} + O^8.$$

Cette quantité résulte ainsi de deux données expérimentales seulement. Elle est indépendante des chaleurs de combustion du carbone, de l'hydrogène, du potassium, etc.

On a vérifié chaque fois que le poids du chlorure de potassium formé (transformé en chlorure d'argent) était, à $\frac{1}{200}$ près, celui qui répondait à la décomposition complète du perchlorate. La combustion du picrate, au contraire, n'avait pas été trouvée complète lors des premiers essais faits dans une atmosphère d'azote, un certain déficit ayant été observé sur l'acide carbonique : déficit représenté par le charbon libre et l'oxyde de carbone ([1]).

([1]) Une fraction correspondante de l'oxygène du perchlorate devient libre, par suite de la décomposition simultanée de ce sel ; mais ceci ne

C'est pourquoi nous avons cru devoir opérer dans une atmosphère d'oxygène, qui complète la combustion, ainsi que nous l'avons vérifié par le dosage de l'acide carbonique.

Trois séries d'expériences ont été exécutées : avec le picrate de potasse, avec le picrate d'ammoniaque et avec l'acide picrique; mais les deux premières séries ont seules donné des résultats satisfaisants, la combustion de l'acide picrique n'ayant jamais été totale, probablement à cause d'une certaine volatilité de ce corps.

Les nombres obtenus avec le picrate de potasse brûlé, d'une part par l'oxygène pur, d'autre part par le perchlorate, diffèrent de $-8^{Cal},6$; les nombres obtenus avec le picrate d'ammoniaque, de $-6^{Cal},5$; résultats aussi concordants qu'on pouvait l'espérer pour des valeurs qui représentent la différence de nombres beaucoup plus grands. Nous adopterons la moyenne, $-7^{Cal},5$, comme répondant à la réaction

$$ClO^8K \text{ solide} = KCl \text{ solide} + O^8 \text{ gaz}.$$

Cette décomposition, exécutée à la température ordinaire, absorberait donc de la chaleur; contrairement à ce qui arrive pour la décomposition similaire du chlorate de potasse, qui dégage $+11^{Cal},0$.

Depuis les éléments, il est facile de calculer la chaleur de formation du perchlorate de potasse, en admettant, d'après M. Thomsen, que celle du chlorure de potassium

$$K + Cl = KCl \text{ solide, dégage} \ldots\ldots\ldots \quad +105^{Cal},0$$

Dès lors

$$Cl + O^8 + K = ClO^8K \text{ solide, dégage} \ldots \quad +112^{Cal},5$$

change rien au calcul. Rappelons, en outre, que la combustion du picrate de potasse transforme la potasse en bicarbonate, comme nous l'avons vérifié.

QUELQUES REMARQUES SUR LES CARACTÈRES DES GAZ ET VAPEURS ORGANIQUES CHLORÉS;

PAR M. BERTHELOT.

On sait que la présence des composés chlorés volatils, tels que le chloroforme, dissous dans le sang ou dans les liquides organiques, peut être constatée en faisant passer leur vapeur, mélangée d'air et de vapeur d'eau, à travers un tube de porcelaine rougi au feu : le chlore devient en partie libre et se change en partie en acide chlorhydrique. Les gaz, dirigés ensuite dans une solution d'azotate d'argent, fournissent un précipité blanc caractéristique.

L'action de l'étincelle électrique ou celle de la combustion décomposent également les gaz organiques chlorés et les rendent susceptibles de précipiter l'azotate d'argent. Toutefois, j'ai eu occasion d'observer diverses causes d'erreur dans ce genre de recherches, dues à la présence de l'acide cyanhydrique et à celle de l'acétylène, et qu'il paraît utile de signaler.

La présence de l'acide cyanhydrique entrave, en effet, la recherche du chlore et de l'acide chlorhydrique, parce que le cyanure d'argent ressemble beaucoup au chlorure d'argent, et qu'il se forme pareillement aux dépens de l'azotate d'argent, même dans une liqueur fortement acidulée par l'acide azotique.

L'acétylène précipite aussi l'azotate d'argent neutre, et même légèrement acide, en formant de l'acétylure d'argent.

Or ces causes d'erreur ne sont pas purement théoriques. Elles sont particulièrement à craindre dans les cas où l'on opérerait la décomposition par le feu, en présence d'une quantité d'oxygène insuffisante pour brûler complètement les vapeurs hydrocarbonées. Il suffit que les gaz

hydrocarbonés renferment un peu d'ammoniaque, composé qui se produit fréquemment dans la décomposition des substances animales, pour que l'acide cyanhydrique prenne naissance à la température rouge. Sous l'influence d'une série d'étincelles électriques, l'azote libre lui-même, en présence des gaz hydrocarbonés, se change en acide cyanhydrique.

Quant à l'acétylène, il se produit soit dans l'action de la chaleur rouge sur les vapeurs hydrocarbonées, soit dans leur combustion incomplète, soit enfin dans leur décomposition par les étincelles électriques. Il se produit par exemple, si l'on emploie, pour rassembler le chloroforme supposé, un dissolvant riche en carbone, que l'on décompose ensuite par la chaleur rouge, ou par la combustion directe au contact de l'air. Il est facile de vérifier, dans ces diverses circonstances, et surtout si l'on opère la combustion à la surface d'une solution d'azotate d'argent, que les gaz obtenus peuvent précipiter l'azotate d'argent, même en l'absence totale du chlore.

Il résulte de ces faits que la formation d'un précipité blanc dans l'azotate d'argent neutre ou légèrement acide, traversé par un courant gazeux, n'est pas un caractère suffisant du chlore ou de l'acide chlorhydrique.

Voici comment ces diverses causes d'erreur peuvent être évitées. L'acétylure d'argent, une fois formé, ne se redissout pas immédiatement dans l'acide azotique étendu; mais il se dissout dans l'acide concentré et bouillant, et la liqueur, diluée ensuite avec de l'eau pure, demeure limpide.

On peut éviter même que l'acétylure d'argent prenne naissance, en acidulant à l'avance et fortement par l'acide azotique la solution d'azotate d'argent qui doit être traversée par les gaz.

Mais cette précaution ne suffit pas contre l'acide cyanhydrique. Dans ce cas, il convient de dissoudre d'abord les gaz dans l'eau pure, puis de faire bouillir celle-ci quelque

temps, afin de chasser l'acide cyanhydrique qu'elle peut avoir dissous. L'acétylène dissous est également éliminé par cette voie, après quelque temps d'ébullition. L'acide chlorhydrique, au contraire, demeure dans la liqueur, parce qu'il forme un hydrate moins volatil que l'eau pure.

SUR LE PEROXYDE D'ÉTHYLE;

Par M. BERTHELOT.

L'action de l'ozone sur l'éther a été observée d'abord, je crois, par M. von Babo : ce savant a remarqué en passant qu'elle donnait naissance à de l'eau oxygénée [1]. J'ai reconnu depuis que cette formation n'est pas immédiate; car l'éther, même anhydre, absorbe peu à peu l'ozone, et l'eau oxygénée prend naissance seulement sous l'influence de l'eau, par la destruction d'un premier composé. Étant revenu sur cette étude, j'ai réussi à isoler le produit primitif. On le prépare en dirigeant à travers l'éther anhydre un courant lent d'oxygène, absolument sec et fortement ozoné. L'absorption de l'ozone a lieu peu à peu, quoique incomplètement. On poursuit pendant plusieurs heures, jusqu'à ce que tout l'éther ait disparu par evaporation. Il reste un liquide dense, sirupeux, miscible avec l'eau : c'est le *peroxyde d'éthyle*.

Ce corps, refroidi à — 40°, devient visqueux, sans cristalliser, au moins dans l'espace de quelques minutes. Chauffé dans un tube de verre, il distille en partie ; mais l'expérience se termine par une explosion subite et très violente.

Le peroxyde d'éthyle se dissout dans l'eau, en y formant

[1] *Annalen der Chemie und Pharmacie*, Supplément, t. II, p. 165; 1863.

C'est pourquoi nous avons cru devoir opérer dans une atmosphère d'oxygène, qui complète la combustion, ainsi que nous l'avons vérifié par le dosage de l'acide carbonique.

Trois séries d'expériences ont été exécutées : avec le picrate de potasse, avec le picrate d'ammoniaque et avec l'acide picrique; mais les deux premières séries ont seules donné des résultats satisfaisants, la combustion de l'acide picrique n'ayant jamais été totale, probablement à cause d'une certaine volatilité de ce corps.

Les nombres obtenus avec le picrate de potasse brûlé, d'une part par l'oxygène pur, d'autre part par le perchlorate, diffèrent de $-8^{Cal},6$; les nombres obtenus avec le picrate d'ammoniaque, de $-6^{Cal},5$; résultats aussi concordants qu'on pouvait l'espérer pour des valeurs qui représentent la différence de nombres beaucoup plus grands. Nous adopterons la moyenne, $-7^{Cal},5$, comme répondant à la réaction

$$ClO^8K \text{ solide} = KCl \text{ solide} + O^8 \text{ gaz.}$$

Cette décomposition, exécutée à la température ordinaire, absorberait donc de la chaleur; contrairement à ce qui arrive pour la décomposition similaire du chlorate de potasse, qui dégage $+11^{Cal},0$.

Depuis les éléments, il est facile de calculer la chaleur de formation du perchlorate de potasse, en admettant, d'après M. Thomsen, que celle du chlorure de potassium

$$K + Cl = KCl \text{ solide, dégage} \ldots\ldots\ldots \quad +105^{Cal},0$$

Dès lors

$$Cl + O^8 + K = ClO^8K \text{ solide, dégage..} \quad +112^{Cal},5$$

change rien au calcul. Rappelons, en outre, que la combustion du picrate de potasse transforme la potasse en bicarbonate, comme nous l'avons vérifié.



QUELQUES REMARQUES SUR LES CARACTÈRES DES GAZ ET VAPEURS ORGANIQUES CHLORÉS;

PAR M. BERTHELOT.

On sait que la présence des composés chlorés volatils, tels que le chloroforme, dissous dans le sang ou dans les liquides organiques, peut être constatée en faisant passer leur vapeur, mélangée d'air et de vapeur d'eau, à travers un tube de porcelaine rougi au feu : le chlore devient en partie libre et se change en partie en acide chlorhydrique. Les gaz, dirigés ensuite dans une solution d'azotate d'argent, fournissent un précipité blanc caractéristique.

L'action de l'étincelle électrique ou celle de la combustion décomposent également les gaz organiques chlorés et les rendent susceptibles de précipiter l'azotate d'argent. Toutefois, j'ai eu occasion d'observer diverses causes d'erreur dans ce genre de recherches, dues à la présence de l'acide cyanhydrique et à celle de l'acétylène, et qu'il paraît utile de signaler.

La présence de l'acide cyanhydrique entrave, en effet, la recherche du chlore et de l'acide chlorhydrique, parce que le cyanure d'argent ressemble beaucoup au chlorure d'argent, et qu'il se forme pareillement aux dépens de l'azotate d'argent, même dans une liqueur fortement acidulée par l'acide azotique.

L'acétylène précipite aussi l'azotate d'argent neutre, et même légèrement acide, en formant de l'acétylure d'argent.

Or ces causes d'erreur ne sont pas purement théoriques. Elles sont particulièrement à craindre dans les cas où l'on opérerait la décomposition par le feu, en présence d'une quantité d'oxygène insuffisante pour brûler complètement les vapeurs hydrocarbonées. Il suffit que les gaz

hydrocarbonés renferment un peu d'ammoniaque, composé qui se produit fréquemment dans la décomposition des substances animales, pour que l'acide cyanhydrique prenne naissance à la température rouge. Sous l'influence d'une série d'étincelles électriques, l'azote libre lui-même, en présence des gaz hydrocarbonés, se change en acide cyanhydrique.

Quant à l'acétylène, il se produit soit dans l'action de la chaleur rouge sur les vapeurs hydrocarbonées, soit dans leur combustion incomplète, soit enfin dans leur décomposition par les étincelles électriques. Il se produit par exemple, si l'on emploie, pour rassembler le chloroforme supposé, un dissolvant riche en carbone, que l'on décompose ensuite par la chaleur rouge, ou par la combustion directe au contact de l'air. Il est facile de vérifier, dans ces diverses circonstances, et surtout si l'on opère la combustion à la surface d'une solution d'azotate d'argent, que les gaz obtenus peuvent précipiter l'azotate d'argent, même en l'absence totale du chlore.

Il résulte de ces faits que la formation d'un précipité blanc dans l'azotate d'argent neutre ou légèrement acide, traversé par un courant gazeux, n'est pas un caractère suffisant du chlore ou de l'acide chlorhydrique.

Voici comment ces diverses causes d'erreur peuvent être évitées. L'acétylure d'argent, une fois formé, ne se redissout pas immédiatement dans l'acide azotique étendu; mais il se dissout dans l'acide concentré et bouillant, et la liqueur, diluée ensuite avec de l'eau pure, demeure limpide.

On peut éviter même que l'acétylure d'argent prenne naissance, en acidulant à l'avance et fortement par l'acide azotique la solution d'azotate d'argent qui doit être traversée par les gaz.

Mais cette précaution ne suffit pas contre l'acide cyanhydrique. Dans ce cas, il convient de dissoudre d'abord les gaz dans l'eau pure, puis de faire bouillir celle-ci quelque

temps, afin de chasser l'acide cyanhydrique qu'elle peut avoir dissous. L'acétylène dissous est également éliminé par cette voie, après quelque temps d'ébullition. L'acide chlorhydrique, au contraire, demeure dans la liqueur, parce qu'il forme un hydrate moins volatil que l'eau pure.

SUR LE PEROXYDE D'ÉTHYLE;

PAR M. BERTHELOT.

L'action de l'ozone sur l'éther a été observée d'abord, je crois, par M. von Babo : ce savant a remarqué en passant qu'elle donnait naissance à de l'eau oxygénée ([1]). J'ai reconnu depuis que cette formation n'est pas immédiate; car l'éther, même anhydre, absorbe peu à peu l'ozone, et l'eau oxygénée prend naissance seulement sous l'influence de l'eau, par la destruction d'un premier composé. Étant revenu sur cette étude, j'ai réussi à isoler le produit primitif. On le prépare en dirigeant à travers l'éther anhydre un courant lent d'oxygène, absolument sec et fortement ozoné. L'absorption de l'ozone a lieu peu à peu, quoique incomplètement. On poursuit pendant plusieurs heures, jusqu'à ce que tout l'éther ait disparu par evaporation. Il reste un liquide dense, sirupeux, miscible avec l'eau : c'est le *peroxyde d'éthyle*.

Ce corps, refroidi à — 40°, devient visqueux, sans cristalliser, au moins dans l'espace de quelques minutes. Chauffé dans un tube de verre, il distille en partie ; mais l'expérience se termine par une explosion subite et très violente.

Le peroxyde d'éthyle se dissout dans l'eau, en y formant

([1]) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, Supplément, t. II, p. 165; 1863.

des stries, à la façon d'un sirop; il se décompose par là en alcool et eau oxygénée, que l'on peut séparer l'un de l'autre par une distillation ménagée. L'alcool passe avec les premières parties d'eau, tandis que la presque totalité de l'eau oxygénée demeure dans la cornue. Le peroxyde d'éthyle ne renferme que des traces négligeables d'aldéhyde, d'éther acétique ([1]), ainsi qu'un peu d'acide acétique (2 à 3 centièmes d'après le dosage), formés simultanément.

Sa solution aqueuse se comporte comme l'eau oxygénée vis-à-vis des réactifs : ainsi le permanganate de potasse se détruit avec effervescence, en dégageant son propre oxygène et celui du peroxyde d'éthyle simultanément; l'acide chromique forme de l'acide perchromique, etc.

J'ai utilisé ces deux réactions pour évaluer, au moins d'une manière approchée, l'oxygène actif que renferme le peroxyde d'éthyle. Le dosage, exécuté à froid par le permanganate ([2]) (rendu fortement acide par SO^4H étendu), a fourni 11,0 centièmes.

Le dosage par l'acide perchromique a été effectué à l'aide de comparaisons colorimétriques, effectuées avec des solutions titrées d'eau oxygénée pure, dans des conditions de dilution et de proportions relatives identiques. Ce procédé, quelque imparfait qu'il soit, offre cependant l'avantage de contrôler le premier : contrôle d'autant plus nécessaire que l'aldéhyde réduit aussi le permanganate. On a trouvé ainsi 10 centièmes d'oxygène actif : chiffre dont la concordance avec le premier exclut toute dose notable d'un composé susceptible d'agir immédiatement sur le permanganate, autre que l'eau oxygénée.

Enfin, comme dernière épreuve, on a séparé l'alcool en

([1]) Ces corps, s'ils se forment, sont éliminés pendant l'évaporation de l'éther.

([2]) Ce dosage se fait à froid et rapidement, afin de prévenir la réaction beaucoup plus lente exercée par l'alcool.

nature, par deux distillations fractionnées, suivies de l'addition du carbonate de potasse cristallisé, conformément à la méthode que j'emploie depuis trente ans. On a dosé l'eau oxygénée par le permanganate, dans l'eau restée dans la cornue. Le poids de l'oxygène actif ainsi trouvé était de 9,0; une petite quantité d'eau oxygénée ayant passé à la distillation, ou ayant été détruite. Le poids de l'alcool était plus que décuple de celui de l'oxygène.

D'après ces données et la transformation du composé en alcool (sans éther) et eau oxygénée, sous l'influence de l'eau, le peroxyde d'éthyle serait un sesquioxyde : $2C^4H^5 + O^3$ ou $C^{16}H^{20}O^6$.

Il renfermerait 9,8 d'oxygène disponible.

Sa réaction sur l'eau répond à la formule

$$C^{16}H^{20}O^6 + 3H^2O^2 = 4C^4H^6O^2 + H^2O^4.$$

Ce rapport impair, $2C^4H^5 + O^3$, qui oblige à doubler la formule, rappelle le rapport de l'oxygène au radical dans l'acide persulfurique S^2O^7, acide suroxygéné également dérivé d'un composé dont l'oxygène est pair, S^2O^6. Le dernier équivalent d'oxygène fixé renferme de même un excès d'énergie, qui se manifeste par les propriétés explosives du composé.

La production directe du peroxyde d'éthyle, au moyen de l'ozone, fournit un procédé remarquable pour former l'eau oxygénée avec cette substance. Ce sont là des réactions types, qui rendent compte de certains faits interprétés autrefois par la théorie de l'antozone. Si l'on ajoute que l'éther, oxydé par l'oxygène ordinaire sous l'influence de la lumière, donne parfois naissance au peroxyde d'éthyle, on sera amené à comprendre le mécanisme de la formation de l'eau oxygénée, étant admis que cette substance se produise quelquefois dans la nature. On voit en même temps, une fois de plus, comment les réactions singulières de l'ozone et de l'eau oxygénée se ramènent à la

production de combinaisons peu stables, mais formées suivant les lois ordinaires de la Chimie.

REMARQUES SUR LA LUMIÈRE PROPRE DES COMÈTES;

Par M. BERTHELOT.

Suivant M. W. Huggins, les comètes émettent une lumière propre qui, d'après l'analyse spectrale, accuse la présence du carbone, de l'hydrogène et de l'azote : ces éléments sont indiqués par les spectres qui caractérisent l'acétylène et l'acide cyanhydrique.

Ces résultats me paraissent rendre vraisemblable l'origine électrique de la lumière propre des comètes.

Sans vouloir discuter s'il existe quelque action mécanique ou chimique capable de maintenir à l'état d'incandescence continue des masses aussi peu considérables que celles qui constituent le noyau des comètes et les nébulosités qui les environnent, il semble que l'état de combinaison du carbone, de l'hydrogène et de l'azote, accusé par l'analyse spectrale, et spécialement la présence de l'acide cyanhydrique fourniraient un argument considérable en faveur de l'hypothèse d'une origine électrique de cette lumière.

En effet, j'ai montré que l'acétylène se produit d'une manière immédiate et nécessaire, toutes les fois que ses éléments, carbone et hydrogène, se trouvent en présence sous l'influence de l'arc électrique. Si l'on ajoute de l'azote à l'acétylène, sous l'influence des étincelles ou sous celle de l'arc électrique, j'ai reconnu qu'il se forme aussitôt de l'acide cyanhydrique, dont la formation électrique constitue peut-être le caractère chimique de l'azote le plus net et le plus prompt à manifester.

Les spectres de l'acétylène et de l'acide cyanhydrique sont donc caractéristiques de l'illumination électrique d'un gaz contenant du carbone, de l'hydrogène et de l'azote, libres ou combinés. Si le spectre de l'acétylène apparaît également dans la combustion des gaz hydrocarbonés, celui de l'acide cyanhydrique, au contraire, ne résulte pas de la présence de l'azote libre dans les gaz enflammés. Il ne me semble guère possible, d'ailleurs, de concevoir une combustion continue dans les matières cométaires; tandis qu'une illumination électrique est plus facile à comprendre. Je prends la liberté de soumettre ces suggestions aux physiciens et aux astronomes.

OBSERVATIONS SUR LA DÉCOMPOSITION DES FORMIATES MÉTALLIQUES EN PRÉSENCE DE L'EAU;

PAR M. BERTHELOT.

Les expériences de M. Riban sur la décomposition des formiates (*Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. XCIII, p. 1023, et p. 1082) sont d'un haut intérêt, comme fournissant le type de l'étude détaillée d'une réaction organique. On sait que les auteurs se bornent, dans la plupart des cas, à exprimer par une équation celle des transformations sur laquelle leur attention a été plus particulièrement attirée, sans s'occuper des transformations simultanées. Les travaux plus soignés, où l'on étudie la réaction dans son ensemble, loin d'être tenus en plus grande estime, ont, au contraire, été plutôt moins réputés jusqu'ici, par un préjugé singulier et à cause de la complication en apparence plus grande des résultats. Cependant cette complication ne disparaît pas, parce qu'on la dissimule; ce qu'il importe de connaître, dans une

science positive telle que la Chimie, ce sont les réactions réelles et non les figures schématiques qu'on est trop porté à y substituer : la connaissance ne devient complète que si l'on présente l'enchaînement des métamorphoses qui relient entre eux tous les produits observés.

A ce point de vue, le travail de M. Riban me paraît offrir beaucoup d'importance. Je demande la permission de le commenter, au point de vue de la Mécanique chimique, c'est-à-dire de la Thermochimie.

Je commencerai par la réaction du sulfate d'argent sur le formiate de soude, réaction équivalente à la mise en œuvre du formiate d'argent. Cette réaction fournit en définitive du sulfate de soude, de l'acide carbonique, de l'argent et de l'hydrogène

$$SO^4Ag + C^2HNaO^4 = SO^4Na + C^2O^4 + H + Ag.$$

La réaction totale, rapportée aux corps séparés de l'eau, dégagerait

$$-(82,9 + 149,5) + (163,2 + 94,0) = +24^{Cal},7;$$

tous les corps supposés dissous, on aurait $+27^{Cal}9$; quantités de chaleur considérables, et qui rendent compte du phénomène.

Celui-ci se produit d'ailleurs en deux phases, toutes deux exothermiques, savoir :

1° La décomposition du système en sulfate de soude, argent métallique, acides formique et carbonique,

$$2SO^4Ag + 2C^2HNaO^4 = 2SO^4Na + C^2H^2O^4 + C^2O^4 + Ag^2,$$

ce qui dégage, les sels et les acides supposés dissous : $+49^{Cal},3$;

2° La décomposition de l'acide formique, $C^2H^2O^4$, en acide carbonique et hydrogène, $C^2O^4 + H^2$, décomposition qui dégage, l'acide formique dissous et l'acide carbonique dissous : $+6^{Cal},5$.

La décomposition ordinaire de l'acide formique par l'oxyde d'argent en présence de l'eau, sans développement d'hydrogène,

$$2C^2H^2O^4 + 2AgO = C^2H^2O^4 + C^2O^4 + H^2O^2 + Ag^2,$$

s'explique plus aisément encore, car elle dégage

$$-(186,2 + 7) + (93,1 + 94 + 66) = +62^{Cal},9.$$

La production transitoire du formiate d'argent, que l'on observe en effet en ménageant la décomposition, s'accomplit avec un dégagement de chaleur intermédiaire, que l'on peut évaluer à $+18^{Cal}$ environ, d'après les analogies tirées de la formation de l'acétate d'argent; c'est-à-dire qu'il y a d'abord dégagement de chaleur dans la production du formiate d'argent ($+18^{Cal}$ environ), puis qu'il se produit un nouveau dégagement de chaleur dans la décomposition ultérieure même du formiate ($+45^{Cal}$ environ).

Les deux changements qui se succèdent sont tous deux exothermiques, conformément au théorème des transformations successives (*Annales de Chimie et de Physique*, 5e série, t. XXI, p. 145).

La décomposition directe de l'acide formique en acide carbonique et hydrogène

$$C^2H^2O^4 = C^2O^4 + H^2$$

s'effectue avec dégagement de chaleur, $+5^{Cal},8$, tous les corps gazeux, comme je l'ai établi il y a longtemps [1].

Le contact de l'argent abaisse la température de cette décomposition, d'après M. Riban : observation intéressante, et conforme à ce qui est établi pour le platine. Sans approfondir davantage cette réaction, il suffira de rappeler que les agents de contact interviennent ici en se

---

(1) + 6,5 tous les corps dissous; ce qui en rend aussi l'état comparable.

conformant aux conditions normales de leur action, c'est-à-dire en facilitant une réaction exothermique (¹).

Examinons maintenant les réductions des sels de mercure par l'acide formique. Soit la réaction connue de cet acide sur le bichlorure (²),

$$C^2H^2O^4 \text{ dissous} + 2HgCl \text{ dissous}$$
$$= C^2O^4 \text{ gaz} + Hg^2Cl + HCl \text{ étendu} + HO$$

dégage

$$-(+93,1+59,6)$$
$$+(94+40,9+39,3+34,5) = +56^{Cal},0.$$

On s'explique aisément la facilité avec laquelle cette réaction s'accomplit.

En présence d'un excès de bichlorure, elle n'est pas totale, parce que le mercure se transforme à mesure en protochlorure.

Il en serait autrement si le bichlorure était employé seulement dans la dose convenable pour produire du formiate mercurique; alors

$$C^2H^2O^4 \text{ dissous}$$
$$+ 2HgCl \text{ dissous} = C^2O^4 \text{ gaz} + 2HCl \text{ étendu} + Hg^2$$

dégage

$$(-93,1+59,6)+(94+78,6) = +19,9.$$

Tous ces résultats, indiqués par la théorie, sont conformes à l'expérience. Ils n'excluent pas la formation primitive des formiates mercurique et mercureux, produits avec des dégagements de chaleur intermédiaires et successifs, ainsi qu'il a été dit pour le sel d'argent.

Arrivons au formiate de cuivre. Ce sel se décompose

(¹) *Essai de Mécanique chimique*, t. II, p. 27 et 465.
(²) Les calculs sont établis ici pour l'état dissous, afin de simplifier.

d'abord, en présence de l'eau, d'après M. Riban, en acide formique, oxyde cuivreux et acide carbonique. Or

$$4C^2HCuO^4 \text{ (anhydre)} + H^2O^2$$
$$= 3C^2H^2O^4 \text{ liquide} + 2Cu^2O + C^2O^4 \text{ gaz}$$

dégage

$$-(336,4 + 69) + (279 + 42 + 94 = +90,4.$$

L'acide formique lui-même se détruit, quoique plus lentement, en présence du protoxyde de cuivre, et il en résulte de l'acide carbonique et de l'hydrogène, réaction exothermique, comme il a été dit plus haut. Elle est accélérée par la présence du protoxyde de cuivre; peut-être en raison de la formation de quelque trace d'un formiate cuivreux, jouant le rôle d'intermédiaire, conformément à ce que j'ai établi pour la réaction de l'oxyde d'argent et de l'argent lui-même sur l'eau oxygénée ([1]).

Enfin, dans la dernière phase du phénomène, l'hydrogène, resté seul en présence de l'oxyde cuivreux, le réduit définitivement à l'état de cuivre métallique. En effet,

$$Cu^2O + H = Cu^2 + HO \text{ gaz}$$

dégage

$$-21 + 29 = +8^{Cal}.$$

On voit comment la suite des métamorphoses, étudiées avec tant de sagacité par M. Riban, s'explique et se coordonne par les relations thermochimiques des corps qui entrent en réaction.

([1]) *Annales de Chimie et de Physique*, 5e série, t. XXI, p. 146.

DOSAGE DE L'HÉMOGLOBINE DANS LE SANG PAR LES PROCÉDÉS OPTIQUES;

Par M. É. BRANLY.

J'ai entrepris par les procédés optiques l'analyse quantitative de quelques liquides organiques colorés. Mes recherches ont porté principalement sur le sang et les solutions d'hémoglobine.

Caractères optiques du sang et des solutions d'hémoglobine.

Le sang est rouge quand on l'observe directement. Au spectroscope, le sang oxygéné et l'oxyhémoglobine offrent deux bandes d'absorption. Ces bandes sont comprises entre les raies D et E; un espace lumineux verdâtre les sépare si la solution n'est pas trop concentrée. Le milieu de cet espace vert correspond aux raies de longueurs d'onde 563 et 558, attribuées à l'acétylène. L'extrémité rouge du spectre est la plus lumineuse. Le vert est transmis au delà de la bande d'absorption la plus réfrangible; mais le bleu et le violet n'apparaissent que si la solution est très diluée.

Quand la solution d'oxyhémoglobine est concentrée, le bleu et le violet disparaissent les premiers, puis l'espace lumineux compris entre les deux bandes d'absorption, puis le vert plus réfrangible que ces bandes, et en dernier lieu le rouge.

Le spectre de l'hémoglobine réduite offre une bande d'absorption unique, qui occupe la place de l'espace lumineux vert compris entre les deux bandes d'absorption du spectre de l'oxyhémoglobine.

La solution d'hémoglobine traitée par l'oxyde de carbone laisse passer plus aisément les rayons bleus que la solution d'hémoglobine oxygénée. Elle présente deux bandes d'absorption, comprises entre les raies D et E, mais plus voisines de E que les bandes d'absorption de l'oxyhémoglobine.

Pour obtenir l'ensemble des bandes d'absorption de la matière colorante du sang dans toute l'étendue du spectre, j'ai fait à la lumière électrique des épreuves photographiques [1] superposées du spectre transmis à travers l'eau pure et du spectre transmis à travers une solution étendue de sang ($\frac{1}{200}$ de sang) sous une épaisseur de $0^m,01$. On constate ainsi que le spectre de la solution de sang présente deux plages d'absorption principales; l'une est comprise entre les raies D et E de Fraunhofer : c'est la plage à laquelle appartiennent les deux bandes caractéristiques de l'hémoglobine; l'autre commence à la limite du vert et du bleu et s'étend jusqu'au violet. Avec cette concentration de la solution, les couleurs non absorbées sont le rouge, un étroit espace vert intermédiaire aux deux bandes caractéristiques, une large plage verte plus réfrangible que la raie E, et enfin une région violette comprenant la presque totalité du violet transmis par l'eau pure.

Étudié à l'aide des épreuves photographiques, le spectre de l'hémoglobine oxycarbonée offre les mêmes bandes d'absorption que le spectre de l'hémoglobine oxygénée.

DOSAGE DE L'HÉMOGLOBINE PAR LES PROCÉDÉS OPTIQUES.

J'ai d'abord repris tous les procédés anciennement usités et j'ai ensuite eu recours à des méthodes photométriques plus précises.

---

(1) Épreuves faites avec des plaques sèches au gélatinobromure d'argent.

Plusieurs des procédés employés jusqu'ici pour doser la matière colorante rouge du sang nécessitent l'usage répété de solutions d'oxyhémoglobine pure. Ces solutions, auxquelles on compare les diverses solutions de sang, ne peuvent se conserver que quelques jours au plus. Les procédés qui n'exigent qu'une seule fois l'emploi d'une solution titrée d'oxyhémoglobine pure sont évidemment préférables.

I. — *Dosage de l'hémoglobine par la comparaison de la couleur du sang et de la couleur d'une solution titrée d'hémoglobine.*

La solution d'hémoglobine et la solution de sang sont introduites dans deux cellules en verre à faces parallèles, de même épaisseur, qu'on place sur une feuille de papier blanc. Lorsque l'une des solutions est plus foncée que l'autre, on y ajoute de l'eau, jusqu'à ce qu'on obtienne la même coloration. Des volumes égaux des deux solutions sont supposés contenir alors la même quantité d'hémoglobine. Ce procédé est peu sensible, et on peut faire varier dans des limites assez étendues la quantité d'hémoglobine de l'une des cellules sans que le changement de couleur devienne nettement appréciable. En effet, par suite de la grande quantité de lumière rouge transmise, la variation de l'absorption dans la région verte, où l'intensité lumineuse éprouve l'affaiblissement le plus notable, n'est pas sensible à l'œil.

II. — *Dosage de l'hémoglobine au moyen du spectroscope.*

On observe la région du spectre comprise entre les raies D et E et on s'attache à suivre les variations des bandes d'absorption. Ces bandes appartiennent à une

région bien visible du spectre, et elles varient notablement pour un faible accroissement d'épaisseur de la solution employée. L'étude de cette région du spectre doit donc donner des résultats plus précis que l'étude de la lumière totale transmise.

Variation de largeur des bandes d'absorption.

Les deux bandes d'absorption principales s'étendent en largeur quand la quantité de matière colorante contenue dans la solution augmente; si les bords étaient assez nets pour que la variation de largeur pût se mesurer avec précision, on aurait là un moyen précieux de dosage; car une table, dressée une fois pour toutes avec chaque appareil de mesure, indiquerait la quantité d'hémoglobine correspondant à une largeur connue des bandes d'absorption.

J'ai cherché à déterminer le degré de précision que comportait ce procédé; à cet effet, j'ai employé un goniomètre de Brunner. Devant la fente du collimateur était disposée une cuve de $0^m,01$ d'épaisseur, destinée à contenir les diverses solutions. La source lumineuse était une lampe Drummond. Parfois les nombres que j'ai obtenus variaient régulièrement, mais souvent aussi des mesures très soigneusement effectuées et avec des prismes de dispersions différentes ne fournissaient que des résultats incertains, à cause de la difficulté avec laquelle les limites des bandes d'absorption peuvent s'apprécier.

Disparition de l'espace vert intermédiaire.

Preyer examinait le spectre d'une source lumineuse constante, d'abord après le passage à travers une solution de sang, puis après le passage à travers une solution titrée d'hémoglobine. Il prenait une cuve en verre à faces

parallèles, distantes de $0^m,01$, à laquelle on a donné le nom d'*hématinomètre;* il y introduisait une solution titrée d'hémoglobine et l'étendait d'eau jusqu'à ce qu'il commençât à entrevoir l'espace lumineux vert compris entre les deux bandes obscures caractéristiques. Il introduisait ensuite du sang étendu d'eau dans un hématinomètre semblable, et il y versait, comme précédemment, avec une pipette divisée, assez d'eau distillée pour obtenir aussi l'apparition de l'espace vert. Des volumes égaux de ces deux solutions de sang et d'hémoglobine devaient contenir la même quantité de matière colorante. J'ai essayé ce procédé en ayant recours à diverses sources lumineuses : flamme du gaz, lumière Drummond, lumière solaire. Pour opérer plus rapidement, je faisais usage d'un appareil formé de deux prismes creux mobiles, remplis d'une solution de sang étendue au $\frac{1}{20}$ ou au $\frac{1}{30}$, et dont l'ensemble, pour une position donnée des deux prismes, offrait une épaisseur uniforme à la partie moyenne. Cette partie moyenne était

Fig. 1.

placée devant la fente d'un spectroscope; en faisant varier la position relative des deux prismes, on faisait varier l'épaisseur traversée par la lumière, et il était aisé de faire apparaître, puis disparaître, l'espace vert intermédiaire. Un verre bleu placé sur le trajet des rayons de la source lumineuse facilitait les observations, en arrêtant les rayons rouges diffusés.

Ce procédé manque d'exactitude; en effet, à cause des variations de sensibilité de l'organe visuel, l'incertitude est très grande, puisqu'on opère successivement sur les deux solutions à comparer. Je n'ai pas pu dépasser d'une façon certaine une précision supérieure à $\frac{1}{10}$.

Mesures calorimétriques.

Pour éviter les inconvénients provenant des variations de sensibilité de l'œil, on peut songer à substituer aux mesures optiques des mesures calorimétriques. Il ne s'agit pas d'examiner la transmission de la chaleur totale à travers une cuve contenant la solution; car on sait que la chaleur lumineuse rouge surpasse en intensité toutes les autres chaleurs lumineuses du spectre, et elle n'est arrêtée qu'en faible proportion par une solution de sang; au contraire, la chaleur du vert est incomparablement moins intense, et c'est sur elle que se produit surtout l'absorption; il en résulte que les variations observées dans la chaleur totale transmise à travers des solutions de richesse très différente en hémoglobine sont insignifiantes. Il s'agit donc de l'examen isolé de la chaleur qui accompagne la lumière dans la région des bandes d'absorption.

On reçoit sur une pile thermo-électrique linéaire la portion du spectre qui comprend les deux bandes d'absorption, et on note la déviation du galvanomètre avant et après l'interposition d'une auge contenant la solution de sang. Il suffit d'observer, une fois pour toutes, les déviations correspondant à des solutions titrées d'hémoglobine; une solution de sang étudiée à une époque quelconque pourra toujours être comparée à ces solutions d'hémoglobine, l'eau servant d'intermédiaire pour évaluer la sensibilité du thermomultiplicateur. Chacune des séries d'observations doit être faite avec une source calorifique constante. Ici, comme dans les mesures optiques, les solutions employées sont assez diluées pour que les matériaux du sang autres que l'hémoglobine n'exercent qu'une absorption calorifique insignifiante.

Mon thermomultiplicateur n'était pas assez sensible pour accuser la chaleur de la région du jaune vert par des

déviations suffisantes; après quelques essais infructueux, j'ai renoncé à l'employer actuellement.

Il convenait de songer aux appareils très délicats basés sur la variation de conductibilité électrique des métaux soumis à l'influence de la chaleur; malheureusement je n'ai pu me procurer ni le microtasimètre d'Edison, ni le bolomètre du professeur Langley, qui ne sont pas construits en France; j'ai fait quelques tentatives pour installer le bolomètre; le temps m'a fait défaut jusqu'ici pour en achever la construction soignée, mais il est certain que cet appareil convient aux mesures d'absorption. Il réunirait d'ailleurs les avantages du multiplicateur, qu'il surpasse beaucoup en sensibilité.

Spectrophotomètre à fentes variables de Vierordt.

Avec cet instrument, comme avec le thermomultiplicateur, les déterminations successives sont indépendantes les unes des autres, ce qui permet de n'avoir recours qu'une seule fois à la solution d'hémoglobine.

L'appareil de Vierordt est un spectroscope dans lequel la fente éclairée par la source lumineuse est partagée en deux parties indépendantes superposées; les largeurs de chacune de ces deux parties peuvent être variées au moyen d'une vis micrométrique munie d'un tambour divisé permettant d'apprécier le $\frac{1}{200}$ de millimètre.

La substance absorbante est placée devant la fente supérieure, et on fait varier les largeurs des fentes de telle façon que la plage étudiée du spectre libre présente le même éclat que la plage correspondante et superposée du spectre affaibli par l'absorption. Si les deux fentes avaient d'abord la largeur 1 et si la fente libre est réduite à 0,3, il est clair que l'intensité de la lumière transmise par la substance absorbante est les 0,3 de la lumière incidente.

Soient s la largeur de la fente libre, s' la largeur de la fente

masquée, i l'intensité de la lumière incidente; l'intensité de la lumière transmise sera $i_1 = i\frac{s}{s'}$; or $i_1 = ia^e$, e désignant l'épaisseur de la substance absorbante, a le coefficient d'absorption; il en résulte que $a^e = \frac{s}{s'}$.

Afin qu'on puisse examiner isolément une région restreinte des deux spectres, le plan focal de l'oculaire est occupé par un diaphragme. Les solutions sont introduites dans une cuve dont la moitié inférieure est en verre plein.

La méthode de Vierordt comporte théoriquement une cause d'erreur. En effet, on compare les intensités en faisant varier les largeurs des deux fentes, et le spectre correspondant à la fente la plus large est moins pur que l'autre. Pratiquement, cette cause d'erreur a peu d'influence si la largeur des deux fentes n'est pas très différente. Vierordt a d'ailleurs reconnu que la largeur initiale des deux fentes pouvait varier dans certaines limites sans que les résultats fussent modifiés. L'appareil de Vierordt est simple; il donne plus de clarté dans le violet et le bleu que les appareils dont la description va suivre. J'en ai fait usage dans des recherches sur la matière colorante de l'urine.

Pour la région du spectre où se produit l'absorption par les solutions d'hémoglobine, le spectrophotomètre de Vierordt est moins précis que les spectrophotomètres à lumière polarisée.

III. — *Méthodes photométriques basées sur l'application des lois de la polarisation de la lumière.*

Ces méthodes photométriques, proposées et employées d'abord par Arago, reposent sur l'observation de l'égalité d'intensité de deux faisceaux polarisés à angle droit.

Deux dispositions principales ont été imaginées : ou bien les deux images polarisées à angle droit sont amenées au contact, ou bien on les fait empiéter l'une sur l'autre, et on reçoit la partie commune sur un polariscope. Les images sont juxtaposées dans la première disposition; elles sont superposées dans la seconde. Les pièces essentielles des appareils construits dans ces deux systèmes sont les mêmes.

Spectrophotomètre à faisceaux juxtaposés.

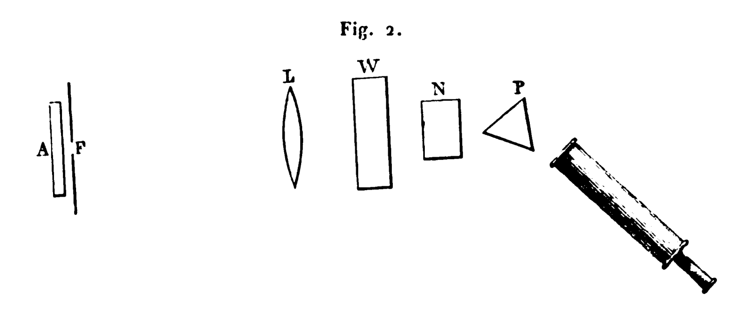
M. Glan a fait usage de cet appareil en analysant la lumière par le prisme.

Description. — Le spectrophotomètre de Glan comprend un spectroscope, c'est-à-dire un collimateur, un prisme et une lunette; entre la lentille du collimateur et le prisme sont intercalées les pièces du photomètre : à savoir, un prisme biréfringent, qui est ici un prisme de Wollaston, puis un nicol. Le wollaston donne naissance à deux images; la rotation du nicol permet d'amener ces deux images à l'égalité d'éclat : le nicol produit donc ici le même effet que la fente variable de Vierordt.

La fente verticale du collimateur est divisée en deux par une bande horizontale de laiton noirci. La lumière qui vient de chaque demi-fente est dédoublée par le prisme de Wollaston; les deux faisceaux sont polarisés à angle droit. Les deux images de chaque demi-fente sont déviées en sens contraires, et verticalement, car l'angle réfringent du prisme est horizontal. Dans la partie moyenne de l'image totale, une image f_2 de la fente supérieure est contiguë à une autre f'_1 de la fente inférieure; ces deux images f_2 et f'_1 sont polarisées à angle droit. Les faisceaux traversent le nicol N; f_2 et f'_1 prennent alors un éclat relatif qui dépend de l'angle que la section principale du nicol fait avec la section principale du wollaston W. Au sortir du

nicol, les faisceaux tombent sur un prisme P qui les étale en spectres. Les couleurs de même réfrangibilité se correspondent sur une même verticale, car on a eu soin de tourner le wollaston jusqu'à ce que les raies de Fraunhofer fussent en prolongement dans les deux spectres. Ces spectres

Fig. 2.



sont observés avec une lunette astronomique. Dans le plan focal de l'oculaire sont disposées deux plaques noircies, formant un diaphragme et mobiles l'une par rapport à l'autre dans une rainure. On ne voit que les deux spectres utiles provenant de f_1 et f'_1 et seulement une région déterminée dans chacun d'eux.

Calcul. — J'appelle I les intensités égales des deux faisceaux qui traversent les deux demi-fentes, a et a' les coefficients d'affaiblissement relatifs aux absorptions et aux réflexions par les pièces de l'appareil, a se rapportant à la lumière polarisée dans un azimut principal, a' à la lumière polarisée dans l'azimut perpendiculaire. Quand le nicol occupe une position telle que deux spectres contigus ont le même éclat, on a

$$\mathrm{I}\, a \sin^2 \alpha = \mathrm{I}\, a' \cos^2 \alpha.$$

α est l'angle de rotation du nicol (égal ou supérieur à 45°), compté à partir de la position du nicol pour laquelle l'un des deux spectres d'une demi-fente est éteint.

En plaçant une substance absorbante devant l'une des fentes, l'éclat de la lumière qui en émane est diminué et devient I_1; pour rétablir l'égalité d'éclat, il faut donner au nicol une nouvelle position; α' est le nouvel angle, supérieur à 45°.

Il en résulte l'équation

$$I_1\, a \sin^2\alpha' = I\, a' \cos^2\alpha'.$$

Des deux équations précédentes on déduit

$$\frac{I_1}{I} = \frac{\text{tang}^2\alpha}{\text{tang}^2\alpha'}.$$

Comme les deux demi-fentes sont également éclairées, les observations peuvent n'être pas consécutives ; on a, en effet,

$$\lambda I\, a \sin^2\alpha = \lambda I\, a' \cos^2\alpha,$$
$$\mu I_1\, a \sin^2\alpha' = \mu I\, a' \cos^2\alpha',$$

λI représentant l'intensité de la lumière qui tombe sur chacune des demi-fentes dans la première expérience, μI l'intensité de la lumière qui tombe sur chacune des demi-fentes dans la deuxième expérience. On aura donc encore

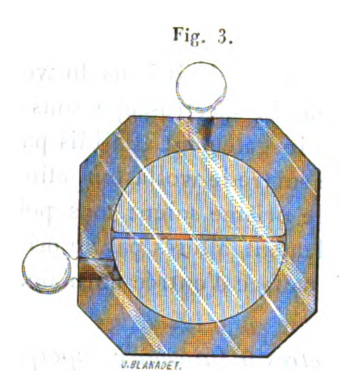
$$\frac{I_1}{I} = \frac{\text{tang}^2\alpha}{\text{tang}^2\alpha'}.$$

Dans mes mesures, la fente du collimateur avait une hauteur de 7^{mm}; la source lumineuse était la lampe Drummond ; j'élevais ou j'abaissais le bâton de chaux de façon à obtenir un égal éclairement des deux demi-fentes. Je faisais usage d'une auge à faces parallèles, divisée en deux compartiments par une cloison horizontale (*fig.* 3) qui remplaçait la bande de laiton noirci de l'appareil de Glan.

On détermine le rapport $\frac{a'}{a} = \text{tang}^2\alpha$ en dirigeant le

photomètre vers un écran uniformément éclairé et en amenant les deux spectres au même éclat. J'obtenais ainsi

Fig. 3.



très sensiblement $\alpha = 45°$, et par conséquent $a = a'$. La seconde équation devient alors simplement

$$\frac{I_1}{I} = \cot^2 \alpha',$$

et, en admettant la loi d'absorption $I_1 = I a^e$, on aurait

$$a^e = \cot^2 \alpha'$$

(e désigne l'épaisseur de la surface absorbante).

Sensibilité. — La sensibilité du photomètre dépend de la précision avec laquelle on peut décider si deux surfaces sont également éclairées ; les différences d'éclat se reconnaissent le mieux quand les surfaces se touchent ; alors, dans le cas de l'égalité, on ne distingue aucune ligne de séparation. Dans cet appareil, le contact ne peut avoir lieu que pour une région restreinte du spectre, à cause de la différence des dispersions ordinaire et extraordinaire dues au wollaston. S'il y a entre les deux spectres un espace obscur ou s'ils empiètent l'un sur l'autre, on approche ou on éloigne la fente de la lentille du collimateur jusqu'à ce qu'il y ait contact pour la plage que l'on observe. Le

En plaçant une substance absorbante devant l'une des fentes, l'éclat de la lumière qui en émane est diminué et devient I_1; pour rétablir l'égalité d'éclat, il faut donner au nicol une nouvelle position; α' est le nouvel angle, supérieur à 45°.

Il en résulte l'équation

$$I_1 a \sin^2\alpha' = I a' \cos^2\alpha'.$$

Des deux équations précédentes on déduit

$$\frac{I_1}{I} = \frac{\tan^2\alpha}{\tan^2\alpha'}.$$

Comme les deux demi-fentes sont également éclairées, les observations peuvent n'être pas consécutives ; on a, en effet,

$$\lambda I a \sin^2\alpha = \lambda I a' \cos^2\alpha,$$

$$\mu I_1 a \sin^2\alpha' = \mu I a' \cos^2\alpha',$$

λI représentant l'intensité de la lumière qui tombe sur chacune des demi-fentes dans la première expérience, μI l'intensité de la lumière qui tombe sur chacune des demi-fentes dans la deuxième expérience. On aura donc encore

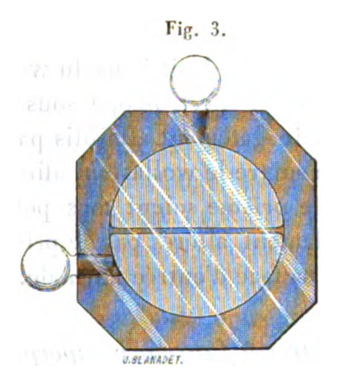
$$\frac{I_1}{I} = \frac{\tan^2\alpha}{\tan^2\alpha'}.$$

Dans mes mesures, la fente du collimateur avait une hauteur de 7^{mm}; la source lumineuse était la lampe Drummond; j'élevais ou j'abaissais le bâton de chaux de façon à obtenir un égal éclairement des deux demi-fentes. Je faisais usage d'une auge à faces parallèles, divisée en deux compartiments par une cloison horizontale (*fig.* 3) qui remplaçait la bande de laiton noirci de l'appareil de Glan.

On détermine le rapport $\frac{a'}{a} = \tan^2\alpha$ en dirigeant le

photomètre vers un écran uniformément éclairé et en amenant les deux spectres au même éclat. J'obtenais ainsi

Fig. 3.



très sensiblement $\alpha = 45°$, et par conséquent $a = a'$. La seconde équation devient alors simplement

$$\frac{I_1}{I} = \cot^2 \alpha',$$

et, en admettant la loi d'absorption $I_1 = I a^e$, on aurait

$$a^e = \cot^2 \alpha'$$

(e désigne l'épaisseur de la surface absorbante).

Sensibilité. — La sensibilité du photomètre dépend de la précision avec laquelle on peut décider si deux surfaces sont également éclairées ; les différences d'éclat se reconnaissent le mieux quand les surfaces se touchent ; alors, dans le cas de l'égalité, on ne distingue aucune ligne de séparation. Dans cet appareil, le contact ne peut avoir lieu que pour une région restreinte du spectre, à cause de la différence des dispersions ordinaire et extraordinaire dues au wollaston. S'il y a entre les deux spectres un espace obscur ou s'ils empiètent l'un sur l'autre, on approche ou on éloigne la fente de la lentille du collimateur jusqu'à ce qu'il y ait contact pour la plage que l'on observe. Le

prisme de Wollaston ayant un angle de dédoublement constant, sa distance à l'image réelle fournie par l'objectif détermine l'écartement des deux images.

Si le nicol était placé en avant du wollaston, les deux faisceaux polarisés à angle droit issus du wollaston tomberaient sur le prisme du spectroscope sous une incidence oblique et seraient inégalement affaiblis par la réflexion. Le nicol doit donc suivre le wollaston, afin que les rayons qui tombent sur le prisme soient tous polarisés dans le même plan et également altérés par le prisme. De même le nicol doit avoir sa face d'entrée normale.

Photomètres à faisceaux superposés.

L'égalité des deux faisceaux polarisés à angle droit est aisée à constater quand les deux faisceaux sont en partie superposés; il suffit alors d'examiner la partie commune avec un polariscope. M. Jamin et M. Wild ont employé comme polariscope le biquartz de Savart associé à un nicol.

On peut adopter une disposition semblable. L'appareil comprend alors un collimateur (dans lequel la fente est remplacée par une ouverture carrée), un nicol, un wollaston et une lunette munie du polariscope de Savart. Devant l'ouverture carrée que l'on vise avec la lunette est placée la cuve cloisonnée déjà décrite. On introduit la même solution colorée dans les deux compartiments de la cuve cloisonnée et on oriente la section principale du nicol à 45° de celle du wollaston. Il sort du wollaston quatre faisceaux égaux, dont deux polarisés à angle droit sont superposés (pour un angle de dédoublement convenablement choisi); les franges de Savart n'apparaissent pas dans cette partie commune: on les voit au contraire apparaître quand les solutions introduites dans les deux compartiments sont différentes. On les fait alors disparaître

en tournant le nicol. Pour opérer avec une solution de sang, on placera sur le trajet des rayons un verre bleu destiné à arrêter les rayons rouges.

Spectrophotomètre à faisceaux superposés.

Les mesures deviennent beaucoup plus précises quand on décompose les faisceaux par un prisme. M. Trannin et M. Violle ont employé des appareils de ce genre; j'en ai fait usage dans la plupart de mes mesures. Comme il s'agit d'observer le spectre, on peut prendre pour polariscope soit un biquartz Savart, soit l'une des lames de ce biquartz, soit une lame de quartz taillée parallèlement à l'axe (franges de Fizeau et Foucault); un nicol, qui complète le polariscope, est placé derrière la lame parallèle à l'axe.

Description. — Mon spectrophotomètre était composé de pièces indépendantes les unes des autres, supportées par des pieds à mouvement qui pouvaient glisser sur un banc d'optique ([1]). (Voir *Pl. I.*)

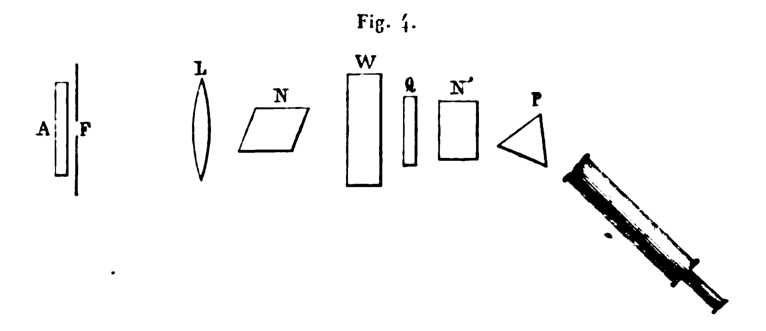
La source lumineuse était une lampe Drummond, placée dans une lanterne de projection. Un jet de gaz d'éclairage et un jet d'oxygène étaient dirigés sur un prisme de chaux (ou mieux de magnésie) à faces planes; on retournait le bâton de chaux toutes les heures, car, dès qu'il avait commencé à se creuser, l'éclairement cessait d'être égal sur toute la hauteur de la fente. La pression du gaz et celle de l'oxygène étaient maintenues constantes par un aide (pression de l'oxygène égale à $0^{m},50$ d'eau). Les rayons parallèles transmis par la lentille de la lanterne tombaient sur une fente verticale dont l'un des bords pouvait être déplacé au moyen d'une vis de très petit pas; cette fente était limitée dans sa hauteur à 7^{mm}. On pouvait

([1]) L'appareil entier a été construit, sur mes indications, par M. Lutz.

lui attribuer une largeur variable, suivant la région du spectre que l'on étudiait spécialement; très fine pour l'étude de la région jaune et de la région verte, elle était rendue plus large pour l'observation du bleu et du violet. A $0^m,50$ de la fente était placée la lentille du collimateur; puis, en avant du prisme et de la lunette qui complétaient le spectroscope, étaient intercalées les pièces essentielles du photomètre : un nicol N centré dans une bonnette cylindrique et muni d'une division en degrés qui mesurait sa rotation, un wollaston W à arête réfringente horizontale, un polariscope formé d'une lame de quartz de 6^{mm}, parallèle à l'axe, et d'un nicol à faces normales (*fig.* 4).

L'auge cloisonnée était placée devant la fente; le wol-

Fig. 4.



laston donnait deux images de chacune des moitiés de la fente; son dédoublement était tel que l'image ordinaire de l'une des demi-fentes et l'image extraordinaire de l'autre demi-fente se superposaient en partie. Ces deux images superposées, polarisées à angle droit, tombaient sur le polariscope.

Le passage des quatre faisceaux à travers le prisme donnait quatre spectres cannelés dont deux se recouvraient partiellement; dans ces deux derniers spectres les franges alternaient; elles disparaissaient dans une des plages de

la partie commune, lorsque l'égalité d'intensité était obtenue pour cette plage.

Quand les deux compartiments de la cuve cloisonnée renferment la même solution colorée, les franges disparaissent dans toute l'étendue de la partie commune aux deux spectres, si l'on supprime le nicol antérieur; si le nicol est placé, sa section principale doit être orientée à 45° de la section principale du wollaston ($a = a'$). Introduisons des solutions différentes dans les deux compartiments : aussitôt les franges apparaissent; mais, par une rotation convenable du nicol antérieur, on les fait disparaître dans telle ou telle région du spectre.

On introduit de l'eau dans le compartiment inférieur de la cuve et la solution colorée dans le compartiment supérieur. Les franges apparaissent dans toute l'étendue du spectre commun. On tourne le nicol antérieur d'un angle α', et les franges s'évanouissent dans une région limitée du spectre.

Calcul. — Le calcul est le même que pour le spectrophotomètre de Glan :

$$I_1 = I' \cot^2 \alpha'$$

(I_1, intensité de la lumière transmise à travers la solution dans cette partie du spectre; I', intensité transmise à travers l'eau).

Il faut un angle de rotation α'' pour faire disparaître les franges dans une autre région; ce qui donne

$$I_2 = I'' \cot^2 \alpha''$$

(I_2, intensité de la lumière transmise à travers la solution dans cette autre région du spectre; I'', intensité transmise à travers l'eau).

De là, en admettant la loi d'absorption, on écrira

$$a_1^e = \cot^2 \alpha', \quad a_2^e = \cot^2 \alpha''.$$

e représente l'épaisseur de la solution ; a_1, a_2 sont les coefficients d'absorption dans les deux régions du spectre où l'on a successivement fait disparaître les franges.

Sensibilité. — La supériorité du spectrophotomètre à faisceaux superposés tient à ce qu'il fournit pour l'angle de rotation du nicol deux limites entre lesquelles cet angle est nécessairement compris. Avant que les franges aient disparu dans la partie commune, elles sont en prolongement des franges de l'un des deux spectres partiellement superposés ; quand, après avoir disparu, elles réapparaissent à la suite d'une rotation trop forte du nicol, elles se trouvent en prolongement des franges du second spectre. Il y avait alors dans la partie commune excès de lumière, dû, pour le premier cas, à la lumière transmise par l'un des compartiments de la cuve, et, pour le deuxième cas, à la lumière transmise par l'autre compartiment. La position qu'il fallait donner au nicol pour produire l'effacement des franges était comprise entre les deux positions correspondant à une faible apparition des deux systèmes de franges dans la partie commune.

Réglage. — Pour régler l'appareil, on commence par supprimer le nicol antérieur ; on éclaire la fente avec la flamme d'un bec Bunsen chargée de sel marin, et on tourne le wollaston de manière à amener en prolongement les raies D des deux spectres de la fente ; on éclaire alors de nouveau avec la lampe Drummond, et on oriente le quartz et le nicol du polariscope de façon à obtenir des franges ayant le maximum d'éclat (quartz à 45°); on met ces franges au point avec la lunette. Une vis tangente qui commande les mouvements lents du wollaston donne le moyen de le faire tourner très légèrement, afin de produire l'entier effacement des franges dans la partie commune des deux spectres. Si les franges ne disparaissent pas, cela tient à ce que la fente n'est pas également éclairée dans toute sa hauteur. En faisant mouvoir verticalement la

source lumineuse, on obtient la disparition complète. C'est alors seulement que l'on place le nicol antérieur, et, si on le tourne pour obtenir de nouveau la disparition des franges, on voit que sa section principale doit être à 45° de celle du wollaston.

Le zéro du nicol, c'est-à-dire la direction à partir de laquelle les angles de rotation doivent être comptés, s'obtient en éteignant l'un des spectres; il vaut mieux viser directement la fente fortement éclairée et tourner le nicol de façon à éteindre l'une des images. Les quatre positions d'extinction sont à 90° l'une de l'autre; il en est de même des quatre positions du nicol qui correspondent à la disparition des franges dans la partie commune. Avant d'opérer, on doit s'assurer que ces conditions sont remplies.

Pour chaque mesure, l'angle cherché peut se déduire de quatre lectures; les positions du repère entraîné par le nicol sont sur les extrémités de deux des diamètres de la circonférence graduée. Les angles α', α'' obtenus dans la comparaison avec l'eau sont supérieurs à 45°.

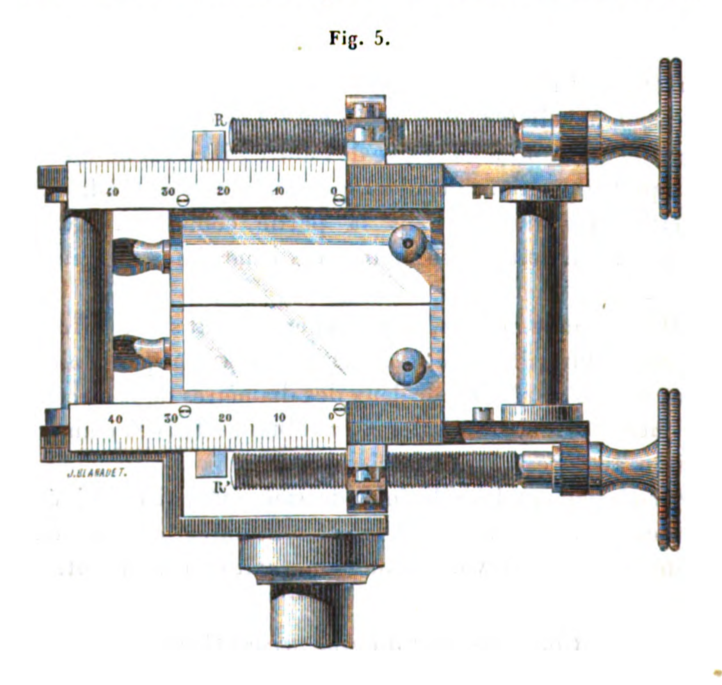
Généralement les solutions de sang que j'ai examinées contenaient 1^{cc} de sang pour 200 de solution. 1^{cc} de sang défibriné ou même un volume moindre était donc suffisant.

Compensateur à cuves prismatiques.

Dans un certain nombre d'expériences, au lieu d'employer la cuve à deux compartiments et de faire varier au moyen d'un nicol les proportions de lumière qui doivent former les deux images polarisées à angle droit fournies par le wollaston, j'ai placé devant la fente un appareil composé de deux cuves prismatiques, à angle très aigu, superposées, et dont l'arête réfringente est verticale. Chacune des deux cuves est achromatisée par un prisme de verre qui forme une des faces principales. Les deux cuves

peuvent être déplacées isolément dans le sens horizontal, par une vis micrométrique qui entraîne dans son mouvement une graduation en millimètres dont les divisions viennent se placer en face d'un repère fixe. Quand les zéros des deux graduations sont en face des repères, les épaisseurs des deux couches liquides contenues dans les cuves

Fig. 5.



sont égales sur une ligne verticale quelconque, et par conséquent sur celle qui correspond à la fente du collimateur.

Soient les deux repères en face des zéros : si les deux cuves sont remplies de liquides inégalement colorés, la quantité de lumière qui traversera des épaisseurs égales des deux solutions sera différente, et il faudra déplacer l'une des cuves pour obtenir l'égalité de lumière transmise par les deux parties de la fente. Si les substances colorantes des deux spectres sont distinctes, on ne pourra ainsi

faire disparaître les franges que dans une région du spectre commun. Si, au contraire, les substances colorantes sont identiques, les franges disparaîtront dans toute l'étendue du spectre.

Quand on fait usage de cet appareil à cuves prismatiques, on supprime le nicol qui précède le wollaston.

L'épaisseur du liquide traversé en chacun des points d'une des cuves prismatiques se déduit d'un calcul effectué d'après les dimensions de la cuve. Chaque division correspond à une variation d'épaisseur égale à $0^{mm},184$. On commence par amener devant la fente une épaisseur connue correspondant à un trait marqué sur la cuve supérieure : cette épaisseur a $2^{mm},44$; elle est la même pour les deux cuves lorsque les zéros des graduations se trouvent en face des repères. On déplace ensuite l'une des cuves de n divisions pour faire disparaître les franges. Alors l'épaisseur $2,44$ pour l'un des liquides et l'épaisseur $2,44 + n \times 0,184$ pour l'autre sont des épaisseurs équivalentes ou produisant la même absorption. Les quantités de matière colorante contenues dans un même volume de liquide sont en raison inverse des épaisseurs équivalentes.

J'introduis ordinairement dans les cuves des solutions de sang variant de $\frac{1}{40}$ à $\frac{1}{20}$ de concentration (1^{cc} de sang dans 40^{cc} ou 20^{cc} de solution). 20^{cc} suffisaient pour effectuer le remplissage des deux cuves, de façon qu'on pouvait opérer avec 1^{cc} de sang défibriné.

MESURES.

Toutes les mesures dans lesquelles l'appareil employé n'est pas mentionné ont été effectuées avec le spectrophotomètre à faisceaux superposés décrit plus haut.

Vérification de la loi d'absorption pour les solutions d'hémoglobine.

La loi d'absorption pour un liquide coloré est bien connue; elle est donnée par la formule $I_1 = Ia^e$.

a est le coefficient d'absorption, inférieur à l'unité, variable avec la couleur;

e est l'épaisseur du liquide.

J'ai vérifié cette loi, dans le cas actuel, en employant deux cuves cloisonnées, l'une de $0^m,010$ d'épaisseur, l'autre de $0^m,022$. Dans les cavités inférieures, on met de l'eau; dans les cavités supérieures, on introduit une même solution d'hémoglobine.

Désignons par α l'angle de rotation du nicol auquel correspond l'extinction des franges dans une région du spectre, quand on emploie la cuve de $0^m,010$, par α' l'angle de rotation correspondant à l'extinction dans la même région, quand on emploie la cuve de $0^m,022$.

On doit avoir

$$a^{10} = \cot^2\alpha, \qquad a^{22} = \cot^2\alpha',$$

d'où

$$10 \log a = 2 \log\cot a,$$

$$22 \log a = 2 \log\cot\alpha',$$

et

$$\frac{10}{22} = \frac{\log\cot\alpha}{\log\cot\alpha'}.$$

Pour une autre couleur, on aura

$$a_1^{10} = \cot^2\alpha_1, \qquad a_1^{22} = \cot^2\alpha'_1,$$

et

$$\frac{10}{22} = \frac{\log\cot\alpha_1}{\log\cot\alpha'_1}.$$

J'ai fréquemment vérifié ces égalités pour les solutions de sang et d'hémoglobine.

Proportionnalité entre l'absorption et la quantité de matière dissoute.

La loi de l'absorption admise, il s'agissait de vérifier si, pour la matière colorante du sang, il y a proportionnalité entre l'absorption et la quantité de matière dissoute dans un même volume de liquide. En d'autres termes, pour le même poids de substance active, l'absorption est-elle la même avec des solutions étendues ou concentrées?

Le sang est certainement un des liquides avec lesquels les mesures offrent le plus de précision, car les bandes d'absorption sont bien visibles et la variation d'intensité y est rapide.

La vérification se fait également bien avec l'appareil aux deux cuves prismatiques et avec la cuve cloisonnée.

Vérification avec l'appareil aux deux cuves prismatiques. — Sang de bœuf. 1° solution à $\frac{1}{20}$ dans la cuve inférieure, et solution à $\frac{1}{10}$ dans la cuve supérieure.

En haut, l'épaisseur 2,44 est en face de la fente, en bas il a fallu déplacer la division de 13,25; il en résulte qu'en bas l'épaisseur de liquide traversée est

$$2{,}44 + 13{,}25 \times 0{,}184 = 2{,}44 + 2{,}44;$$

elle est double de l'épaisseur traversée en haut, résultat conforme à la loi de proportionnalité.

2° Solution à $\frac{1}{20}$ en haut; épaisseur, 2,44. — Solution à $\frac{1}{40}$ en bas. Il a fallu déplacer la division de 13,5; l'épaisseur est $2{,}44 + 13{,}5 \times 0{,}184 = 4{,}92$; or 4,92 est très voisin de 4,88.

Lorsqu'on opère avec les cuves prismatiques, les franges, au moment de la lecture, ont disparu dans toute l'étendue de la partie commune aux deux spectres.

Vérification avec la cuve cloisonnée. — Sang de chien. Eau dans le compartiment inférieur; solution au $\frac{1}{200}$ dans le compartiment supérieur.

α est l'angle dont le nicol doit être tourné pour éteindre les franges dans la bande noire la plus large.

Eau dans le compartiment inférieur; solution au $\frac{1}{100}$ dans le compartiment supérieur.

α' est l'angle de rotation du nicol pour la bande noire la plus large.

Appliquons à ces deux solutions la loi de l'absorption; nous aurons

$$a^e = \cot^2\alpha \quad \text{et} \quad a^{e'} = \cot^2\alpha'.$$

Je trouve dans une expérience prise au hasard

$$\frac{e'}{e} = 0,51,$$

0,51 au lieu de 0,50.

La vérification peut être regardée comme suffisante, car la précision de $\frac{1}{50}$ est celle sur laquelle on peut compter dans les mesures faites avec le spectrophotomètre à spectres superposés.

Si la proportionnalité entre l'absorption et la quantité de matière dissoute n'avait pas eu lieu, il eût fallu déterminer la rotation du nicol correspondant à une solution de composition connue placée dans l'un des compartiments de la cuve cloisonnée et introduire ensuite successivement dans le même compartiment les solutions à étudier, en les étendant d'une quantité d'eau suffisante pour les amener à produire toutes le même effet.

En vertu de la proportionnalité qui vient d'être vérifiée, il ne sera pas nécessaire de modifier la concentration des solutions employées de façon à les amener à contenir toutes la même quantité de matière colorante, mais on opérera avec des solutions qui renfermeront toujours la même quantité d'eau et l'on mesurera leur absorption, d'après la rotation du nicol qui conviendra à chacune.

Identité de la matière colorante dans les divers sangs et hémoglobines.

Avant d'effectuer les dosages de l'hémoglobine dans le sang, il fallait voir si les diverses hémoglobines et les divers sangs renferment bien la même matière colorante. On sait que les deux bandes d'absorption présentent toujours le même aspect, mais on n'ignore pas, d'un autre côté, que les diverses espèces d'hémoglobine ont été obtenues cristallisées sous des formes différentes. Par suite, on a pu douter qu'il fût permis de comparer le sang humain, par exemple, à l'hémoglobine de chien.

J'ai constaté que l'absorption était la même dans toute l'étendue du spectre et qu'une solution d'un sang quelconque peut être remplacée par une épaisseur équivalente d'un autre sang.

Pour le vérifier, il est commode d'introduire deux sangs différents étendus au $\frac{1}{20}$ ou au $\frac{1}{40}$ dans les deux cuves prismatiques; on parvient à faire disparaître les franges dans la partie commune des deux spectres, par un déplacement convenable de l'une des cuves, et elles disparaissent dans toutes les couleurs à la fois.

J'ai opéré avec les hémoglobines et sangs suivants :

Sang humain sain et à plusieurs états pathologiques,
Sang de bœuf,
Sang de chien,
Hémoglobine de chien,
Sang de cheval,
Hémoglobine de cheval,
Sang de coq,
Sang de carpe.

Si l'on veut vérifier la même identité avec la cuve cloisonnée, il faut faire une mesure spéciale et un nouveau calcul pour chaque région du spectre.

Dans une couleur particulière, on a pour deux sangs examinés successivement : $a^e = \cot^2\alpha$, $a^{e'} = \cot^2\alpha'$; on en déduit $\frac{e}{e'}$.

Pour une autre couleur, on aura $a_1^e = \cot^2\alpha_1$, $a_1^{e'} = \cot^2\alpha'_1$; le rapport $\frac{e}{e'}$ est le même que le précédent.

Il était donc légitime de prendre le même coefficient a comme coefficient d'absorption des deux sangs examinés successivement pour la première couleur et le même coefficient a_1 pour la seconde couleur.

Évaluation de la richesse d'un sang en hémoglobine cristallisée pure.

Il est dès lors permis d'évaluer la richesse d'un sang en matière colorante d'après sa comparaison avec une solution titrée d'une hémoglobine préparée pure. J'ai rapporté toutes mes déterminations à une solution titrée d'une hémoglobine de chien que je devais à l'obligeance de M. le Dr Quinquaud.

Pour cette solution d'hémoglobine, d'après M. Quinquaud, 10^{cc} renfermaient $0^{gr},085$ d'hémoglobine cristallisée pure.

La solution titrée d'hémoglobine étendue au $\frac{1}{20}$ et contenue dans le compartiment supérieur de la cuve cloisonnée de $0^m,010$ d'épaisseur donnait, dans la bande noire d'absorption contiguë au vert, une absorption telle qu'il fallait tourner le nicol de 60° pour établir l'égalité avec la partie correspondante du spectre provenant de la transmission à travers l'eau pure.

D'autre part, une solution au $\frac{1}{200}$ du sang d'un chien introduite dans le même compartiment supérieur de la cuve de $0^m,10$ exigeait pour le même effet une rotation du nicol de 68° 54'.

Représentons par ε et e les épaisseurs des couches de matière colorante, de même concentration, qui produiraient les absorptions observées, ε se rapportant à la solution d'hémoglobine, e au sang de chien.

On a

$$a^{\varepsilon} = \cot^2 60°,$$
$$a^{e} = \cot^2 68°54',$$

a étant le coefficient d'absorption pour la région de la bande noire de la masse colorante commune aux deux solutions.

On déduit de là

$$\frac{e}{\varepsilon} = \frac{\log\cot 68°54'}{\log\cot 60°} = \frac{0,41356}{0,23856} = 1,73.$$

Si le sang de chien avait été étendu au $\frac{1}{20}$ comme la solution d'hémoglobine, au lieu de l'être au $\frac{1}{200}$, il aurait produit l'effet d'une couche ayant une épaisseur égale à $0^{m},10$ ou égale à $17,3\varepsilon$. A volume égal, il contient donc 17,3 fois autant de matière colorante que la solution d'hémoglobine.

Ce sang contenait donc pour 10^{cc} de sang $8^{cgr},5 \times 1^{cgr},73$ d'hémoglobine cristallisée pure ou $1^{gr},47$, soit 147^{gr} par litre.

Pour des mesures faites avec des solutions au $\frac{1}{200}$, on formera $\frac{e}{\varepsilon} = \frac{\log\cot\alpha}{\log\cot 60°}$, et on multipliera le quotient obtenu par $10 \times 8,5$ ou 85; on aura la richesse en centigrammes par 10^{cc} de sang.

Durée de conservation du sang.

La coloration du sang s'altérant parfois assez rapidement, nous devons chercher à être fixés sur la rapidité avec laquelle les mesures optiques doivent être conduites, à partir du moment où le sang a été extrait de l'artère ou de la veine.

Par un temps froid, lorsque la température est peu supérieure à 0°, j'ai pu conserver du sang sans altération notable pendant cinq ou six jours; ce sang était renfermé dans un flacon et laissé au dehors. Pour l'examiner, je formais chaque fois une nouvelle solution; j'étendais d'eau 5^{cc} de ce sang, de façon à former 1^{lit} de solution.

Sang de chien examiné du 29 janvier au 3 février.

	Angles de rotation du nicol.	
	Espace intermédiaire.	Large bande noire.
	° ′	° ′
29 janvier	54.30	59
2 février	54.36	59.24
3 février	54.48	59.42

Hémoglobine de cheval très étendue.

	Angles de rotation du nicol.	
	Espace intermédiaire.	Large bande noire.
	° ′	° ′
30 janvier	56.36	61.42
31 janvier	56.18	61.42

Les solutions ont pu être gelées, puis dégelées sans présenter de variations notables. A la température d'un laboratoire, vers 15°, je pouvais compter, pour les solutions au $\frac{1}{200}$, sur une conservation de près de dix heures. En examinant des solutions de sang de bœuf de deux heures en deux heures, je n'ai pas reconnu de variation supérieure aux erreurs d'observation, mais le lendemain, à vingt-quatre heures d'intervalle, je constatais généralement une altération sensible. Par des temps très chauds, par exemple en août 1881, le changement de couleur se produisait en deux ou trois heures.

Quand il y a altération, l'absorption augmente d'ordinaire dans l'espace intermédiaire et diminue dans les bandes noires. En tout cas, c'est l'absorption dans la région des bandes noires qui se maintient le plus longtemps

constante; comme c'est là d'ailleurs que la variation d'absorption est la plus forte pour un faible changement d'épaisseur et la précision la plus grande, c'est dans ces bandes noires que j'ai toujours fait disparaître les franges. Le coefficient d'absorption est le même pour les deux bandes noires, mais c'est dans la bande la plus large, c'est-à-dire dans celle qui confine au vert, que la recherche des franges était la plus commode, étant donnée la dispersion du prisme de mon appareil; c'est donc relativement à cette bande noire que je formais le rapport $\frac{e}{\varepsilon}$. Rappelons que ces rapports étaient trouvés identiques à celui-ci quand on les déterminait pour d'autres régions du spectre.

On est tenu d'effectuer les mesures optiques dans les limites de temps que je viens d'indiquer d'une façon approchée. Afin de pouvoir comparer des sangs de diverses provenances, recueillis à des époques variables, j'ai essayé de donner à la matière colorante un nouvel état où elle se conservât sans altération.

Le sang traité par l'oxyde de carbone serait-il moins altérable? J'ai opéré sur des solutions étendues, par exemple sur une solution de sang de chien au $\frac{1}{200}$. Une telle solution présente sensiblement la même absorption dans la bande noire oxycarbonée ou non oxycarbonée; l'espace vert intermédiaire est un peu plus clair dans la solution oxycarbonée.

	Angles de rotation du nicol.	
	Espace intermédiaire.	Bande noire.
Solution oxycarbonée.........	57°42′	59°42′
Solution non oxycarbonée.....	55.24	60.12

Résultats analogues avec une solution d'hémoglobine de cheval.

L'altération se produit à peu près aussi vite pour la solution oxycarbonée et la solution non oxycarbonée; ici encore l'absorption dans la bande noire diminue lentement,

tandis qu'elle augmente plus rapidement dans l'espace vert intermédiaire.

Pour conserver à la matière colorante un état invariable, j'ai essayé de traiter le sang par différents réactifs, tels que l'ammoniaque et la soude. Les résultats que j'ai obtenus jusqu'ici ne sont pas suffisamment concluants.

Après avoir fixé les conditions dans lesquelles il convenait d'opérer pour arriver à des évaluations précises, j'ai effectué un certain nombre de mesures; les unes sont relatives à des expériences physiologiques, les autres se rapportent à des cas pathologiques.

Je citerai quelques-uns des résultats.

Mes expériences ont porté sur des chiens. A l'entrée de l'animal au laboratoire, je lui sectionnais les nerfs récurrents, et, quelques minutes après, je lui faisais une prise de sang de 5^{cc} environ à l'artère crurale. L'examen de ce sang me faisait connaître la quantité d'hémoglobine par unité de volume du sang chez l'animal sain; cette quantité est assez variable pour chaque animal de même espèce, mais reste fixe pour chacun d'eux à l'état normal.

Le chien refusait tout aliment pendant un jour, puis son abattement cessait; il mangeait et ses plaies se cicatrisaient. Quatre ou cinq jours après l'opération, la quantité d'hémoglobine était la même qu'au début.

Il était indifférent de prendre du sang à l'artère crurale ou à la veine crurale : l'absorption restait la même.

Variations de l'hémoglobine à la suite des hémorrhagies.

Dans une hémorrhagie non interrompue, il n'y a pas de différence entre le sang du début de l'hémorrhagie et le sang de la fin.

Ainsi, dans une hémorrhagie de 400^{cc}, les 10 premiers centimètres cubes ont donné un angle du nicol égal à 57°36'; les 10 derniers, un angle de 57° 30'.

Calculons les quantités de matière colorante d'après la comparaison avec la solution titrée d'hémoglobine (*voir* p. 262).

$$\frac{e}{\varepsilon} = \frac{\log\cot 57^\circ 36'}{\log\cot 60^\circ} = \frac{0,19749}{0,23856} = 0,83,$$
$$\frac{e'}{\varepsilon} = \frac{\log\cot 57^\circ 30'}{\log\cot 60^\circ} = \frac{0,19581}{0,23856} = 0,82,$$
$$0,83 \times 85 = 70,55,$$
$$0,82 \times 85 = 69,70.$$

Les poids d'hémoglobine contenus dans 10^{cc} de sang seront 0^{gr},7055 et 0^{gr},6970. Soit pour 1^{lit}, 70^{gr},55 et 69^{gr},70.

Si le sang est extrait à plusieurs reprises, l'artère étant fermée dans les intervalles à l'aide d'une pince à artères, il y a dilution du sang dans l'intervalle des prises.

Ainsi, chez un jeune chien terrier de 10^{kg}, j'ai extrait, le 9 mai, 250^{cc} à 4^{h}.

Angle de rotation	67°24'
Poids correspondant d'hémoglobine	159^{gr}

J'ai extrait 50^{cc} à 5^{h}.

Angle de rotation	64°24'
Poids correspondant d'hémoglobine	134^{gr}

La dilution s'accentue dans les jours qui suivent.

Chez un chien barbet de 16^{kg}, j'ai extrait 350^{cc} de sang, à 2^{h}, le 9 mai.

Angle de rotation du nicol	68°6'
Quantité correspondante	166^{gr}

puis 50^{cc} à 3^{h}.

Angle de rotation	66°
Quantité correspondante	147^{gr}

Le 12 mai, nouvelle prise.

Rotation	62°6′
Poids correspondant d'hémoglobine	115gr

La régénération se fait lentement; chez un chien vigoureux, elle a mis plus d'une semaine après une prise égale au $\frac{1}{100}$ de son poids.

24 mai, chien pesant 20kg. Hémorrhagie de 200cc.

Rotation du nicol	69°
Poids correspondant d'hémoglobine	170gr

3 juin, prise d'essai.

Rotation du nicol	67° 36′
Quantité correspondante	161gr

Le rétablissement n'était donc pas encore complet au bout de dix jours.

Variations de l'hémoglobine à la suite d'une injection d'eau dans les veines.

Voici le détail d'une observation relative à un chien terrier pesant 11kg.

13 *juin*. — Prise de sang de 5cc à l'artère crurale, servant à déterminer la quantité normale d'hémoglobine.

Rotation du nicol	66° 30′
Poids correspondant d'hémoglobine	128gr,35

14 *juin*. — Injection par la veine crurale de 195cc d'eau distillée à la température de 33°.

Une demi-heure plus tard, une prise d'essai est faite à l'artère crurale :

Rotation du nicol	66°
Poids correspondant d'hémoglobine	124gr,95

Deux heures et demie après l'injection, nouvelle prise d'essai :

Rotation du nicol.................... 68°
Poids correspondant d'hémoglobine...... 140gr,25

15 *juin*. — Vingt-deux heures après l'injection d'eau, nouvelle prise d'essai :

Rotation du nicol.................... 64°36′
Poids correspondant d'hémoglobine...... 115gr,60

Les mêmes variations ont été trouvées sur le sang d'un chien étudié, le 4 avril, avant et après une injection d'eau; ces dosages sont d'accord avec les essais colorimétriques de M. Quinquaud [1].

Variations de l'hémoglobine après une section complète de la moelle au-dessous de la septième vertèbre cervicale.

Première observation. — Chien pesant 25kg.

Dosage de l'hémoglobine normale, avant la section de la moelle :

Rotation du nicol.................... 65°
Poids correspondant d'hémoglobine....... 118gr,15

Dosage de l'hémoglobine, vingt-quatre heures après la section de la moelle :

Rotation du nicol.................... 62°24′
Poids correspondant d'hémoglobine...... 100gr,30.

Seconde observation. — Chien pesant 16kg.

Dosage de l'hémoglobine normale, avant la section de la moelle :

Rotation du nicol.................... 67°36
Poids correspondant d'hémoglobine....... 136gr,85

---

[1] *Voir*, pour les détails, les *Archives de Médecine*, numéro de juillet 1882.

Dosage de l'hémoglobine, vingt-six heures après la section :

Rotation du nicol	65°42′
Poids correspondant d'hémoglobine......	123gr,25

Vingt-quatre heures après la section, la température rectale était seulement de 23°.

Dans le cas de la section complète de la moelle, la diminution de l'hémoglobine coïncide avec une diminution des phénomènes physico-chimiques de la nutrition observée par MM. Gréhant et Quinquaud.

Variations de l'hémoglobine chez l'homme dans divers cas pathologiques (1).

J'ai effectué, pendant l'année 1882, un certain nombre de déterminations de la quantité d'hémoglobine contenue dans le sang, dans divers cas pathologiques; les résultats sont d'accord avec les résultats obtenus par d'autres méthodes; je me contenterai de consigner ici quelques-unes de mes dernières mesures.

I. — *Ramollissement cérébral progressif.*

Vve Rol..., âgée de 79 ans, entrée le 26 mai 1882 à l'infirmerie des Ménages (lit n° 7).

Examen du sang le 13 juin :

Rotation du nicol	67°48′
Poids correspondant d'hémoglobine.......	138gr

Comme on le voit, la quantité d'hémoglobine n'a pas subi une diminution notable.

II. — *Insuffisance tricuspide consécutive à l'emphysème pulmonaire.*

Coff..., âgé de 74 ans, entré le 8 juin 1882 à l'infirmerie de l'hospice des Ménages (lit n° 24).

(1) Les observations ont été prises dans le service de M. le Dr Quinquaud, à l'hospice des Ménages.

Examen du sang le 13 juin :

Rotation du nicol	60° 30′
Poids correspondant d'hémoglobine........	88gr

La diminution de l'hémoglobine pouvait être mise sur le compte presque exclusif de l'affection cardiopulmonaire.

III. — *Lésion mitrale avec asystolie au début.*

M. F..., 72 ans, entré à l'infirmerie des Ménages le 15 juin 1882.

Examen du sang le 16 juin.

Rotation du nicol	68°
Poids correspondant d'hémoglobine	140gr,25

La lésion cardiaque n'avait pas donné lieu ici à une diminution sensible de l'hémoglobine.

IV. — *Carcinome de l'estomac.*

Sallen...., âgée de 70 ans, entrée le 12 janvier 1882 à l'infirmerie des Ménages (lit n° 5).

Examen du sang le 13 juin :

Rotation du nicol.......................	54° 12′
Poids correspondant d'hémoglobine	55gr,25

Cette altération considérable du sang devait être mise sur le compte de l'affection cancéreuse et des troubles dyspeptiques; toutefois, ces derniers jouaient un rôle accessoire, car la malade mangeait encore et buvait 700gr à 800gr de lait par jour.

L'examen du sang dans la plupart des cas pathologiques a été effectué à plusieurs reprises par divers expérimentateurs et l'on a pu proposer de recourir dans certains cas au dosage de la matière colorante pour confirmer un diagnostic.

Il serait surtout intéressant de suivre à l'aide du spectrophotomètre les variations de la quantité de matière colorante chez des malades qui sont soumis à un traitement ayant pour objet d'agir sur les globules du sang; alors il conviendrait aussi d'effectuer en même temps la numération des globules, afin d'être renseigné à la fois sur les modifications relatives au nombre et relatives à la coloration. J'entreprendrai cette étude comparative dès qu'elle me sera possible.

RÉSUMÉ.

1° L'hémoglobine exerçant son pouvoir absorbant principalement sur une région du spectre bien limitée et très visible, les spectrophotomètres sont supérieurs aux photomètres pour le dosage de la matière colorante dans le sang.

2° La comparaison des divers spectrophotomètres établit la supériorité des spectrophotomètres basés sur l'application des lois de la polarisation et surtout du spectrophotomètre à faisceaux polarisés à angle droit et superposés.

3° L'une quelconque des régions du spectre peut être choisie pour l'étude des variations quantitatives de la matière colorante du sang, mais l'absorption dans les deux bandes noires comprises entre les raies D et E est celle qui présente le plus de fixité et qui se mesure avec le plus d'exactitude; c'est à la bande noire la plus large et voisine du vert que se rapportent mes mesures.

(Un désaccord entre les déterminations effectuées dans les diverses régions du spectre est l'indice d'une altération de la matière colorante.)

4° L'appareil une fois réglé, sa précision est supérieure à $\frac{1}{50}$; en outre, à cause de la proportionnalité entre l'absorption et la quantité d'hémoglobine, il suffit de mesurer, une fois pour toutes, le pouvoir absorbant d'une hé-

moglobine pure et titrée; cela fait, un simple calcul de proportion donnera le nombre de grammes d'hémoglobine pure contenus dans 1^{lit} de sang.

5° L'identité des divers sangs et hémoglobines étant établie, une hémoglobine quelconque peut être choisie comme terme de comparaison.

6° Le sang doit être employé frais, c'est-à-dire quelques heures seulement après son extraction, et dans un délai d'autant plus court que la température est plus élevée.

7° Le dosage de l'hémoglobine au moyen du spectrophotomètre se recommande pour les recherches physiologiques et pathologiques; 1^{cc} de sang défibriné suffit; de plus, la grande dilution de la solution employée rend inappréciable l'influence des éléments du sang étrangers à la matière colorante.

8° Je me propose de comparer les résultats obtenus par la détermination photométrique de l'intensité lumineuse transmise et les résultats fournis par la numération des globules. Le rapprochement des mesures effectuées par les deux procédés permettra de distinguer les altérations relatives au nombre des globules et les altérations relatives à leur couleur.

SUR QUELQUES DÉRIVÉS DE LA MORPHINE;

PAR M. ÉDOUARD GRIMAUX.

I. — *Transformation de la morphine en codéine.*

La formule de la morphine, $C^{17}H^{19}AzO^{3}$, et celle de la codéine, $C^{18}H^{21}AzO^{3}$, fixées par les travaux de Laurent et de Gerhardt [1], montrent que ces deux bases diffèrent entre elles par CH^{2} et que la codéine paraît dériver de la

[1] Voir *Histoire des alcaloïdes de l'opium* (*Revue scientifique*, 1881, t. XXVIII, p. 13, 3e série).

morphine par substitution d'un groupe CH^3 à un atome d'hydrogène.

M. Howe a étudié, en 1853, l'action de l'iodure de méthyle sur la morphine, mais il a obtenu un isomère de l'iodhydrate de codéine, possédant tous les caractères d'un iodure d'ammonium quaternaire, et qui constitue l'iodure de méthyl-morphonium.

MM. Matthiessen et Wright ont précisé les relations de la morphine et de la codéine en étudiant l'action de l'acide chlorhydrique sur ces bases; avec la morphine, il se forme de l'apomorphine $C^{17}H^{17}AzO^2$ par simple enlèvement d'eau, tandis qu'avec la codéine il se produit de l'apomorphine et du chlorure de méthyle :

$$C^{18}H^{21}AzO^3 + HCl = C^{17}H^{17}AzO^2 + H^2O + CH^3Cl.$$

Ils ont donc admis dans la morphine l'existence d'un groupe OH et dans la codéine celle d'un groupement OCH^3; mais rien n'indiquait la possibilité de transformer la morphine en codéine.

En considérant les diverses réactions de la morphine, ses propriétés réductrices, sa solubilité dans les alcalis et les terres alcalines, j'ai pensé qu'elle se rapprochait des phénols par ces caractères. La morphine serait donc un corps de fonction mixte renfermant au moins un groupe OH phénolique, et la codéine serait l'éther méthylique de la morphine, considérée comme phénol.

Pour réaliser cette transformation, il y avait donc lieu d'appliquer le procédé habituel qui permet d'obtenir les éthers des phénols, chauffer la morphine en présence de l'alcool avec de la potasse ou de la soude et de l'iodure de méthyle.

On dissout la morphine (1^{mol}) dans vingt fois son poids d'alcool après avoir dissous dans celui-ci 1^{at} de sodium, on ajoute 1^{mol} d'iodure de méthyle, et on chauffe doucement le mélange dans un ballon en communication avec un réfrigérant ascendant; il se déclare une vive réaction

qui se calme bientôt; en maintenant le liquide en ébullition tranquille, pendant un quart d'heure environ, la réaction est complète.

Pour extraire la base formée, on évapore l'alcool à siccité, on reprend le résidu par l'eau acidulée d'acide chlorhydrique, et, après avoir ajouté de la potasse, on agite la solution avec de l'éther. L'éther s'empare de la codéine et l'abandonne par évaporation; on la purifie par les procédés ordinaires : transformation en chlorhydrate cristallisé, décomposition du chlorhydrate par la potasse et cristallisation dans l'éther ou l'alcool faible.

Le rendement est très faible : on n'obtient que 2^{gr} de chlorhydrate de codéine pour 20^{gr} de morphine; le phénomène se complique d'une réaction secondaire. On sait que l'iodure de méthyle s'unit aux bases tertiaires presque aussi facilement que l'acide iodhydrique : aussi se forme-t-il surtout dans cette réaction de l'iodométhylate de morphine sodée, tandis qu'une faible portion de l'iodure de méthyle réagit sur la morphine sodée par double décomposition.

En effet, en traitant par l'eau le résidu insoluble dans l'éther, on en extrait de l'iodométhylate de morphine $C^{17}H^{19}AzO^3, CH^3I$. Si, au lieu de le traiter par l'eau, on le fait bouillir pendant quelques instants avec une solution alcoolique d'iodure de méthyle, on obtient de l'iodométhylate de codéine. Quand on fait réagir 2^{mol} d'iodure de méthyle sur 1^{mol} de morphine et 1^{mol} de soude en présence de l'alcool, on n'obtient pas de codéine libre, mais seulement de l'iodométhylate de codéine.

La codéine dérivée de la morphine présente tous les caractères de la codéine extraite de l'opium; comme cette dernière, elle fond à 153°. Elle possède la même solubilité dans l'eau, l'alcool, l'éther, le même pouvoir rotatoire. Séchée à 100°, elle perd 5,84 pour 100 d'eau; la formule $C^{18}H^{21}AzO^3 + H^2O$ exige une perte de 5,67.

La base privée d'eau de cristallisation a donné les résultats suivants à l'analyse.

$0^{gr},355$ de matière ont fourni $0^{gr},941$ d'acide carbonique et $0^{gr},2315$ d'eau.

	Trouvé.	Calculé $C^{18}H^{21}AzO^3$.
Carbone..........	72,19	72,24
Hydrogène........	7,23	7,02
Azote............	»	4,68
Oxygène..........	»	16,06
		100,00

Enfin l'identité est confirmée par la forme cristalline que M. Friedel a eu l'obligeance de déterminer :

« Les cristaux de codéine artificielle sont, comme ceux de codéine naturelle, des prismes orthorhombiques *m* modifiés seulement par des faces e^1 et de petites facettes e^2.

» Les faces sont brillantes, mais inégales ; cela est vrai aussi de la codéine naturelle, ainsi qu'on le voit par les divergences de mesures publiées par Miller, Kopp, Senarmont et par M. Des Cloizeaux. On a mesuré comparativement les cristaux de codéine artificielle et ceux de codéine naturelle et l'on a trouvé (angle des normales) :

	Codéine artificielle.	Codéine naturelle.		
mm...	87°,2′	87°,45′	Miller.......	87°,40′
			Des Cloizeaux.	87,48
e^1e^1...	78,55	79,9	Kopp.......	78,30
e^1m...	63,40	63,47	Miller.......	63,42
e^1e^2...	16,30	17,3	Calcul..... / Miller.....	17,8

» Les deux espèces de cristaux offrent un clivage très facile, parallèle à la base *p*. » (FRIEDEL.)

Iodométhylate de codéine $C^{18}H^{21}AzO^3, CH^3I$. — Cet iodure d'ammonium quaternaire se prépare, soit par l'action de l'iodure de méthyle sur la codéine, soit, comme il a été dit plus haut, par l'ébullition, pendant une demi-heure, d'une solution de morphine dans l'alcool, en présence de la soude, avec un excès d'iodure de méthyle (1^{mol}

de morphine avec vingt fois son poids d'alcool, 1^{mol} de soude et 2^{mol} d'iodure de méthyle [1].

L'iodométhylate de codéine, presque entièrement insoluble dans l'alcool, se dépose pendant la réaction. On le purifie en le faisant cristalliser dans son poids d'eau bouillante. Il se présente sous deux aspects différents suivant les conditions de la cristallisation. Par refroidissement rapide, il est en fines aiguilles soyeuses renfermant de l'eau de cristallisation; en abandonnant la solution à un refroidissement lent, ce qu'on obtient en plongeant le ballon dans un grand bain-marie préalablement porté à l'ébullition, il se sépare sous la forme de cristaux durs, transparents, assez volumineux, anhydres.

L'iodométhylate préparé soit avec la codéine, soit avec la morphine, présente absolument les mêmes caractères.

Les analyses ont été faites avec de l'iodométhylate de codéine synthétique, en cristaux anhydres :

I.	Matière................	0,370
	Acide carbonique.......	0,717
	Eau....................	0,1975
II.	Matière................	0,470
	Acide carbonique.......	0,905
	Eau....................	0,254
III.	Matière................	0,424
	Iodure d'argent.........	0,222

	Trouvé.			Calculé
	I.	II.	III.	$C^{18}H^{21}AzO^3CH^3I$.
Carbone...	52,85	52,51	»	51,71
Hydrogène.	5,93	6,00	»	5,44
Azote.....	»	»	»	3,17
Iode......	»	»	28,28	28,81
Oxygène...	»	»	»	10,87
				100,00

(1) Pour avoir exactement la quantité de soude, on pèse une quantité correspondante de sodium et on le dissout dans l'alcool avant d'y ajouter la morphine.

L'iodométhylate de codéine traité à froid par l'oxyde d'argent fournit un hydrate d'ammonium quaternaire qui perd de l'eau pendant l'évaporation de sa solution et se transforme en une base tertiaire fusible à 118°,5, la méthocodéine, qui sera décrite plus loin.

II. — *Codéthyline (éthyl-morphine.)*

La facilité avec laquelle l'iodure de méthyle s'unit par addition à la morphine et à la codéine explique les faibles rendements en codéine que fournit l'action de l'iodure de méthyle sur la morphine sodée. L'iodure d'éthyle ne s'unissant à ces bases qu'avec une grande lenteur, il était probable qu'en le faisant réagir sur la morphine sodée on obtiendrait une morphine éthylée, homologue de la codéine et dont le rendement serait beaucoup plus avantageux.

En effet, en opérant avec l'iodure d'éthyle comme avec l'iodure de méthyle, on obtient, suivant le même procédé, une base nouvelle homologue de la codéine, et qui représente l'éther éthylique de la morphine considérée comme phénol :

$$C^{19}H^{23}AzO^3 = C^{17}H^{18}AzO^3, C^2H^5.$$

C'est l'éthyl-morphine ou *codéthyline;* la codéine étant un éther de la morphine, on peut donner à ses différents éthers le nom générique de *codéines;* la codéine ordinaire ou éther méthylique serait alors la *codométhyline.*

La codéthyline $C^{19}H^{23}AzO^3$ cristallise avec 1^{mol} d'eau, en belles lames dures, brillantes, un peu moins solubles dans l'eau bouillante que la codéine, car elle exige trente-cinq à quarante fois son poids d'eau; elle est très soluble dans l'alcool et dans l'éther ; elle fond à 83° en un liquide limpide qui ne cristallise pas par solidification, mais se prend en une masse vitreuse et transparente; maintenue quelques heures à 100°, elle s'altère en brunissant et fond, après refroidissement, entre 55° et 60°.

On l'obtient très bien cristallisée en la dissolvant dans deux fois son poids d'alcool, ajoutant à cette solution le double de son poids d'eau, faisant bouillir avec du noir animal et abandonnant la liqueur filtrée à un refroidissement très lent.

Elle est précipitée de ses sels par la potasse et les carbonates alcalins, mais n'est pas déplacée par l'ammoniaque.

Le *chlorhydrate* est en fines aiguilles groupées en mamelons.

L'acide sulfurique ne la colore pas. Chauffée à 20° avec de l'acide sulfurique additionné de perchlorure de fer, elle se colore en bleu. Cette réaction, indiquée par M. Hesse pour la codéine, paraît appartenir à tous les éthers de la morphine.

La codéthyline séchée simplement pendant vingt-quatre heures dans l'air sec a donné des chiffres qui correspondent à un hydrate à 1^{mol} d'eau.

Matière	0,369
Acide carbonique	0,9315
Eau	0,272

	Trouvé.	Calculé $C^{19}H^{23}AzO^3, H^2O$.
Carbone	68,84	68,88
Hydrogène	8,19	7,55
Azote	»	4,22
Oxygène	»	19,35
		100,00

Séchée dans le vide jusqu'à ce qu'elle ne perde plus de poids, elle a donné à l'analyse des chiffres correspondant à la formule $C^{19}H^{23}AzO^3, \frac{1}{2}H^2O$.

I.	Matière	0,321
	Acide carbonique	0,8325
	Eau	0,215
II.	Matière	0,3525
	Acide carbonique	0,913
	Eau	0,2435

	Trouvé. I.	Trouvé. II.	Calculé $C^{19}H^{23}AzO^{3}, \frac{1}{2}H^{2}O$.
Carbone...	70,73	70,63	70,83
Hydrogène.	7,44	7,63	7,45
Azote.....	»	»	4,34
Oxygène...	»	»	17,38
			100,00

L'existence d'une demi-molécule d'eau dans cette base vient à l'appui de l'opinion de MM. Wright et Matthiessen, qui regardent la morphine et la codéine comme ayant des formules doubles de celles qui leur sont ordinairement attribuées.

La chaleur altérant la codéthyline, on ne peut lui enlever ainsi la totalité de son eau de cristallisation, mais l'analyse de l'iodométhylate vient à l'appui de la formule $C^{19}H^{23}AzO^{3}$.

Iodométhylate de codéthyline. — La codéthyline se comporte comme la codéine avec l'iodure de méthyle; en chauffant au réfrigérant ascendant la codéthyline dissoute dans quatre fois son poids d'alcool avec son poids d'iodure de méthyle et évaporant après la réaction la moitié de l'alcool, on obtient une masse cristalline qu'on fait recristalliser dans l'eau bouillante (20 parties). La solution, par refroidissement rapide se prend en petites aiguilles enchevêtrées, formant une masse volumineuse de l'aspect de l'empois d'amidon. Par refroidissement lent, on obtient de beaux cristaux durs, limpides, volumineux d'iodométhylate de codéthyline $C^{19}H^{23}AzO^{3}, CH^{3}I$.

I.	Matière...........	0,367
	Acide carbonique...	0,703
	Eau..............	0,197
II.	Matière...........	0,4805
	Iodure d'argent....	0,245

	Trouvé.		Calculé
	I.	II.	$C^{19}H^{23}AzO^{3},CH^{3}I$.
Carbone...	52,49	»	52,74
Hydrogène.	5,96	»	5,76
Iode......	»	27,55	27,92
Azote.....	»	»	3,06
Oygène....	»	»	10,54
			100,00

L'iodométhylate de codéthyline traité par l'oxyde d'argent à froid fournit une base tertiaire, bien cristallisée, fusible à 132° et présentant avec l'acide sulfurique la même réaction que la méthocodéine.

Les autres iodures alcooliques agissent comme l'iodure de méthyle et d'éthyle sur la morphine sodée; il en est de même de l'épichlorhydrine, du bromure d'allyle, du chlorure de benzyle qui donne un chlorobenzylate de benzylmorphine cristallisé, de l'acétochlorhydrine méthylénique, du bromure d'éthylène, etc.

Il y a donc là une réaction générale qui permet d'obtenir avec la morphine une série de bases nouvelles, aussi nombreuse que la série des éthers d'un phénol.

Les bases que fournissent l'iodure de propyle, le bromure d'allyle, l'épichlorhydrine, l'iodure d'amyle, n'ont pas été obtenues à l'état cristallisé; l'étude n'en a pas été poursuivie.

Avec le bromure d'éthylène, il se forme une base bien cristallisée, la dicodéthine ou éthylène-dimorphine :

$$C^{36}H^{40}Az^{2}O^{6} = (C^{17}H^{18}AzO^{3})^{2}C^{2}H^{4}.$$

III. — *Dicodéthine* (*éthylène-dimorphine*).

Pour préparer la dicodéthine, on dissout la morphine dans l'alcool sodé, on ajoute un poids égal de bromure d'éthylène et l'on chauffe pendant une heure au réfrigé-

rant ascendant. On évapore à siccité au bain-marie, on reprend le résidu à chaud par de l'eau acidulée d'acide chlorhydrique et on précipite par la potasse. La nouvelle base se sépare sous la forme d'une matière résineuse qui s'agglomère par l'agitation et qui durcit par des lavages à l'eau froide.

On l'obtient cristallisée en la dissolvant dans environ trois fois son poids d'alcool à 85° bouillant, ajoutant autant d'eau et faisant bouillir avec un peu de noir animal. Les cristaux qui se déposent après quelques heures sont purifiés par une seconde cristallisation dans les mêmes conditions.

La dicodéthine cristallise en petites aiguilles légères, blanches, insolubles dans l'éther, facilement solubles dans l'alcool. Par l'action de la chaleur, elle noircit et se décompose sans fondre au-dessus de 200°. Chauffée à 20° avec de l'acide sulfurique additionné de chlorure ferrique, elle se colore en bleu comme la codéine et la codéthyline.

Séchée à 100°, elle a donné à l'analyse les chiffres suivants :

I.	Matière	0,3355
	Acide carbonique	0,885
	Eau	0,2175
II.	Matière	0,360
	Acide carbonique	0,953
	Eau	0,227

	Trouvé.		Calculé
	I.	II.	$C^{36}H^{40}Az^{2}O^{6}$.
Carbone	71,94	72,19	72,48
Hydrogène	7,20	7,00	6,71
Azote	»	»	4,70
Oxygène	»	»	16,11
			100,00

Elle donne un chlorhydrate cristallisant facilement en petits prismes durs, incolores, très solubles dans l'eau.

IV. — *Action de l'acétochlorhydrine méthylénique.*

La morphine sodée, chauffée avec l'acétochlorhydrine méthylénique CH^2, Cl, OC^2H^3O, réagit en donnant une base nouvelle qu'on extrait en évaporant la liqueur à siccité, reprenant à froid par l'eau acidulée d'acide chlorhydrique et précipitant par le carbonate de soude ; la solution n'est précipitée ni par la potasse, ni par l'ammoniaque. La solution éthérée de cette base l'abandonne par évaporation sous l'aspect d'une matière gommeuse, déliquescente, se desséchant dans le vide en une masse dure. D'après son mode de formation, cette base doit être une *oxacétyl-codéine*

$$C^{17}H^{18}AzO^3, CH^2(OC^2H^3O).$$

Comme elle constitue un éther du glycol méthylénique, elle est peu stable et se détruit par l'ébullition avec l'eau, en régénérant de la morphine. Elle n'a pas été analysée à cause de son peu d'intérêt.

L'acide sulfurique la dissout à froid en se colorant en pourpre foncé.

V. — *Méthocodéine.*

L'iodométhylate de codéine dissous dans vingt fois son poids d'eau et traité à froid par l'oxyde d'argent est rapidement décomposé ; la liqueur filtrée est fortement alcaline et paraît renfermer un hydrate d'ammonium quaternaire; mais par simple distillation dans le vide, au bain-marie, elle se trouble et dépose une huile qui cristallise en partie par évaporation à siccité. Ce résidu, repris par l'éther, fournit des cristaux un peu colorés. On les purifie en les dissolvant à chaud dans deux fois leur poids d'alcool, ajoutant de l'eau jusqu'à trouble apparent, faisant bouillir avec du noir animal, filtrant la solution et l'abandonnant à un refroidissement lent.

On obtient ainsi des lames dures et brillantes, pré-

sentant tous les caractères d'une base tertiaire. Elle paraît constituer la méthocodéine $C^{19}H^{23}AzO^{3}$ et provenir d'une déshydratation de l'hydrate de méthyl-codéine; cette réaction est analogue à celle qu'a étudiée M. Claus sur les iodométhylates des alcaloïdes du quinquina. Ces iodométhylates, par l'action de la potasse, se transforment en bases tertiaires; l'iodométhylate de cinchonine, par exemple, fournit de la méthylcinchonine.

La méthocodéine se produit également dans les conditions indiquées par M. Claus, c'est-à-dire par l'action de la potasse sur l'iodométhylate de codéine, mais elle est alors plus colorée et plus difficile à purifier. Dans la production de la codéine au moyen de l'iodure de méthyle et de la morphine sodée, il se fait également une petite quantité de cette base, à l'état d'iodhydrate, car la codéine brute en présente les réactions colorées, et l'iodométhylate de codéine non recristallisé en donne un peu par l'addition de potasse à froid.

La méthocodéine fond à 118°,5; maintenue quelque temps à cette température elle brunit et s'altère; elle est très soluble dans l'alcool et dans l'éther. Les sels précipitent par la potasse et par l'ammoniaque.

Arrosée d'acide sulfurique, elle se colore en rouge brun; par l'addition de quelques gouttes d'eau, cette coloration passe au violet-pensée intense; une plus grande quantité d'eau la fait virer au rouge, puis la détruit complètement.

Les analyses nombreuses qu'on a faites de cette base, séchée à 100°, malgré la constance du point de fusion et l'apparence d'une homogénéité parfaite, n'ont pas donné des résultats satisfaisants; cependant on a varié les procédés d'analyse en employant soit l'oxyde de cuivre, soit le chromate de plomb, ou en opérant toute la combustion dans un courant d'oxygène.

L'analyse d'un premier échantillon, cristallisé en très belles lames par un refroidissement très lent de la solution

alcoolique, a donné des chiffres assez voisins de ceux qu'exige la méthocodéine $C^{19}H^{23}AzO^{3}$.

Matière	0,3505
Acide carbonique	0,931
Eau	0,227

	Trouvé.	Calculé $C^{19}H^{23}AzO^{3}$.
Carbone	72,44	72,84
Hydrogène	7,19	7,34
Azote	»	4,47
Oxygène	»	15,35
		100,00

D'autres analyses, exécutées sur d'autres échantillons, ont donné des chiffres différents, correspondant à une teneur en carbone variant de 70 à 72 pour 100. Il me semble que dans certaines conditions il se forme un hydrate analogue à celui de la codéthyline, qui cristallise avec $\frac{1}{2}H^2O$, et ne perdant pas son eau à 100°. L'hydrate à $\frac{1}{2}H^2O$ exige 70,83 de carbone et 7,45 d'hydrogène, et peut être mélangé avec la méthocodéine anhydre.

On a obtenu en effet avec d'autres échantillons les résultats suivants :

I.	Matière	0,3575
	Acide carbonique	0,925
	Eau	0,256
II.	Matière	0,309
	Acide carbonique	0,802
	Eau	0,208

	Trouvé.		Calculé
	I.	II.	$C^{19}H^{23}AzO^{3}+\frac{1}{2}H^2O$.
Carbone	70,56	70,78	70,83
Hydrogène	7,94	7,48	7,45
Azote	»	»	4,34
Oxygène	»	»	11,38
			100,00

L'iodométhylate de codéthyline

$$C^{17}H^{28}AzO^{2}(OC^{2}H^{5}),\ CH^{3}I,$$

décomposé par l'oxyde d'argent, fournit une base analogue à la méthocodéine, présentant la même réaction avec l'acide sulfurique, mais en différant par son point de fusion, qui est situé à 132°. Je me propose de reprendre l'étude de ces bases, qui me paraît nécessiter de nouvelles recherches.

VI. — *Action des aldéhydes sur la morphine et ses dérivés.*

M. Baeyer a montré que les hydrocarbures aromatiques et les phénols réagissent sur les aldéhydes en présence de l'acide sulfurique et s'y unissent avec élimination d'eau. Ainsi, en employant l'aldéhyde formique ou plutôt les corps qui peuvent fournir cette aldéhyde par l'action de l'acide sulfurique, on constate qu'elle s'unit à deux molécules du composé aromatique et qu'il se sépare une molécule d'eau ; par exemple, on obtient avec la benzine et l'aldéhyde formique du diphényl-méthane, suivant l'équation

$$\underbrace{CH^{2}O}_{\text{Aldéhyde formique.}} + \underbrace{2\,C^{6}H^{6}}_{\text{Benzine.}} = \underbrace{CH^{2}\left\langle\begin{matrix}C^{6}H^{5}\\C^{6}H^{5}\end{matrix}\right.}_{\text{Diphényl-méthane.}} + H^{2}O.$$

Dans ce genre de réaction les liqueurs offrent des colorations variées, produites par l'acide sulfurique en excès.

La morphine se comportant comme un phénol et paraissant appartenir à la série aromatique, j'ai essayé de la traiter par l'aldéhyde formique en présence de l'acide sulfurique.

Comme substances fournissant de l'aldéhyde formique, j'ai employé soit le méthylal $CH^{2}(OCH^{3})^{2}$, soit l'acéto-

chlorhydrine méthylénique de M. Henry, CH^2, Cl, OC^2H^3O.

Quand on ajoute à de la morphine pulvérisée, ou mieux, dissoute dans l'acide acétique cristallisable, quelques gouttes de méthylal ou d'acétochlorhydrine méthylénique, puis de l'acide sulfurique en excès, la liqueur se colore immédiatement en rose, puis la teinte fonce rapidement et en quelques minutes devient absolument semblable à celle d'une solution concentrée de permanganate de potassium; l'addition de l'eau fait passer la couleur au rose vif, puis la détruit entièrement.

En laissant en contact pendant vingt-quatre heures le mélange de morphine, de méthylal et d'acide sulfurique, étendant d'eau et précipitant par l'ammoniaque, on recueille une nouvelle base, jaune, amorphe, très soluble dans l'alcool, peu soluble dans l'éther, insoluble dans la benzine, et possédant la propriété de se colorer immédiatement en pourpre violacé par l'acide sulfurique.

Cette base, dont je n'ai pas poursuivi l'étude, se formant dans les mêmes conditions que les corps observés par M. Baeyer, me paraît devoir renfermer :

$$C^{35}H^{38}Az^2O^6 = CH^2(C^{17}H^{18}AzO^3)^2$$

Les éthers de la morphine se comportent de la même façon avec l'acétochlorhydrine méthylénique et l'acide sulfurique; ils donnent des solutions présentant exactement la même coloration : telles sont la codéine, la codéthyline, l'éthylène-morphine ou dicodéthine, et une base amorphe formée dans l'action de l'épichlorhydrine sur la morphine sodée.

En présence de l'aldéhyde benzoïque, la morphine et ses éthers réagissent également sous l'influence de l'acide sulfurique; les liqueurs se colorent en un jaune orangé, possédant la teinte des solutions de bichromate de potassium.

Ces réactions, outre qu'elles peuvent fournir un nombre

considérable de bases nouvelles, permettent de caractériser la morphine et ses éthers, mais seulement ceux qui renferment des radicaux saturés; la codallyline, base amorphe, qui se forme par l'action du bromure d'allyle sur la morphine sodée, ne donne pas de coloration violette avec l'acétochlorhydrine méthylénique et l'acide sulfurique. Il en est de même de la thébaïne, qui, d'après sa formule, pourrait être une vinyl-morphine

$$C^{17}H^{18}AzO^{3}, C^{2}H^{3}.$$

Constitution de la morphine.

La morphine fondue avec la potasse donne une matière résineuse, soluble dans les alcalis, insoluble dans les acides, possédant une odeur phénolique et paraissant constituer un phénol à poids moléculaire élevé. Je me proposais d'étudier ce corps, de faire réagir sur lui le perchlorure de phosphore, la poudre de zinc, pour arriver à déterminer la nature de l'hydrocarbure générateur de la morphine, quand M. de Gerichten a montré que la morphine est un dérivé du phénanthrène $C^{14}H^{10}$.

M. de Gerichten a eu, en effet, l'heureuse idée de distiller la morphine avec de la poudre de zinc; il a obtenu du phénanthrène $C^{14}H^{10}$ et une base $C^{17}H^{11}Az$, qui paraît être la *phénanthrène-quinoléine*. Devant la découverte de ce fait important, j'ai cru devoir renoncer à poursuivre mes recherches sur la constitution et la synthèse de la morphine.



SUR L'APPARITION DU MANGANÈSE A LA SURFACE DES ROCHES;

Par M. BOUSSINGAULT.

Les torrents de la chaîne littorale de Venezuela charrient vers la mer des blocs de granite, de gneiss, de micaschiste; sur la côte de la Guayra, je remarquai des galets de quartz colorés à la surface soit par de l'oxyde rouge de fer, soit par une substance noire ressemblant à de la plombagine. L'épaisseur de ces enduits très adhérents ne dépassait pas $\frac{1}{10}$ de millimètre. Comment ces cailloux roulés avaient-ils été recouverts d'une pellicule de carbone? Cette question me préoccupa jusqu'à ce qu'un examen, fait dans le laboratoire de Santa-Fé-de-Bogotá, me démontrât que la coloration n'était pas due à du carbone, comme je l'avais supposé, mais à du bioxyde de manganèse. Au reste, cette teinte noire, observée non plus sur du quartz charrié par les eaux d'un ruisseau, mais à la surface de roches granitiques, avait déjà fixé l'attention d'Alexandre de Humboldt, durant la mémorable navigation qu'il exécuta sur les grands fleuves de l'Amérique méridionale, pour étudier et fixer astronomiquement cette singulière bifurcation qui met en relation directe l'Orénoque et l'Amazone, contestée pendant si longtemps par les géographes.

Généralement, pour se rendre du haut Orénoque aux possessions brésiliennes, on remontait le Temi, le Tuamini jusqu'à la mission de Java, établie au milieu d'un dédale de rivières; on traînait la pirogue sur terre jusqu'au Caño Pumicin qu'on descendait sans obstacle pour parvenir au rio Negro, affluent de l'Amazone, conduisant au fortin de San Carlos. C'est la route qu'on suivait ordinairement, bien qu'on affirmât qu'il était possible d'accomplir ce voyage

sans passer par des *portages*. Cette voie de communication fut découverte par le P. Roman en 1744, alors qu'il visitait les établissements de son ordre placés au-dessus des cataractes. Parvenu au confluent du Guaviare et de l'Atapabo, là où l'Orénoque prend subitement la direction du Sud au Nord, il aperçut une pirogue montée par des gens vêtus à l'européenne. Dans des solitudes où l'on se tient continuellement en garde contre l'attaque des animaux, ce que l'homme redoute le plus, ce qui éveille chez lui une forte appréhension, c'est l'apparition soudaine de son semblable. Alarmé, le missionnaire arbora la croix en signe de paix. Il venait de rencontrer des Portugais qui furent très étonnés d'apprendre que, partis de l'Amazone, ils naviguaient sur l'Orénoque, où ils étaient arrivés par le rio Cassiquiare, commun aux deux bassins. La découverte du P. Roman se répandit avec une telle rapidité que bientôt de la Condamine put l'annoncer dans une séance publique de l'Académie des Sciences.

Humboldt, après avoir passé les cataractes, se rendit à l'Amazone par les marécages et les portages. De San Carlos il revint dans le haut Orénoque en remontant le Cassiquiare. C'est la route la plus longue, la plus pénible; l'isolement absolu où l'on est plongé fait éprouver de vives sensations « en franchissant les rapides d'un cours d'eau dont les rives couvertes de forêts sans souvenir des temps passés frappent l'imagination, en rappelant, que dans cet intérieur du Nouveau-Monde, on s'accoutume presque à regarder l'homme comme n'étant pas essentiel à l'ordre de la nature. La terre est surchargée d'une végétation dont rien n'arrête le libre développement; une couche immense de terreau manifeste l'action non interrompue des forces organiques. Les crocodiles, les boas sont maîtres de la rivière; le jaguar, le pécari, la danta et les singes vivent sans crainte et sans péril; ils sont établis comme dans un antique héritage. Cet aspect d'une nature animée, dans la-

quelle l'homme n'est rien, a quelque chose d'étonnant et de triste. On s'y fait même avec peine sur l'Océan et dans les sables de l'Afrique, quoique, dans ces lieux où rien ne rappelle nos champs, nos bois et nos ruisseaux, on soit moins étonné de la vaste solitude que l'on trouve ici dans un pays fertile, paré d'une éternelle verdure; on cherche en vain la trace de la présence de l'homme; on se croit transporté dans un monde différent de celui dans lequel on est né. Ces impressions sont d'autant plus prononcées qu'elles ont plus de durée. »

Humboldt a décrit les *Raudales,* leur situation avec la chaîne isolée de Parime, formant des digues transversales entravant le cours du grand fleuve. Rien de plus imposant que l'aspect de ces lieux. « Les *rapides,* cette suite de cataractes, cette nappe immense d'eau et de vapeurs éclairées par les rayons du Soleil couchant font croire que l'Orénoque est suspendu au-dessus de son lit (¹). »

Les missions d'Atures et de Maïpures sont sur un granite quelquefois amphibolique. Leur climat est des plus malsains, les fièvres pernicieuses y règnent pendant une partie de l'année; on les attribue à une forte chaleur, à une humidité excessive de l'air, à une mauvaise nourriture, et, d'après les indigènes, aux exhalaisons vénéneuses qui s'élèvent des roches dénudées (²). Cette dernière assertion mérite d'autant plus d'attention qu'elle est en rapport avec un phénomène physique observé dans différentes parties du globe et qui n'a pas été suffisamment expliqué.

Entre les missions de Carichana et Santa Barbara, partout où l'Orénoque baigne périodiquement les granites, ceux-ci sont luisants, noirs; la matière colorante ne pé-

---

(¹) Humboldt.
(²) *Ibid.*

nètre pas dans la roche : elle est généralement sur les parties quartzeuses; les cristaux de feldspath sont d'un blanc rougeâtre et en saillie sur le fond coloré. Humboldt a remarqué que les énormes masses pierreuses se présentent tantôt en rhomboïdes, tantôt en hémisphère propre aux granites séparés en blocs; elles donnent au pays un aspect lugubre, leur teinte contrastant avec celle de l'écume du fleuve qui les couvre et de la végétation qui les environne. Les Indiens disent que ces roches sont brûlées, calcinées par le soleil; on les suit jusqu'à 50 toises au-dessus du rivage, à une hauteur que les eaux n'atteignent plus, même dans les grandes crues. Comment concevoir ces changements de couleurs? Remarquons d'abord que ce phénomène n'appartient pas seulement aux cataractes de l'Orénoque : on le retrouve dans les deux hémisphères.

Lorsqu'à son retour du Mexique, en 1807, Humboldt montra les granites d'Atures et de Maïpures à de Rozière, qui venait de parcourir la vallée du Nil, les côtes de la mer Rouge et le mont Sinaï, ce savant géologue rappela que les roches primitives des petites cataractes de Syène offrent, comme les roches de l'Orénoque, une surface lustrée, gris noirâtre, presque plombée et paraissant couverte de goudron. Plus récemment, dans la malheureuse expédition du capitaine Tuckey, des naturalistes anglais ont été frappés du même aspect dans les écueils qui obstruent le cours de la rivière du Congo ou Zaïre. Le docteur Kœnig a placé, dans le Musée britannique, à côté des syénites colorées du Congo, des granites d'Atures; ces fragments, dit Kœnig, ressemblent également à des pierres météoriques. Dans les roches de l'Orénoque et de l'Afrique, l'enduit noir était composé, d'après l'analyse de Children, d'oxydes de fer et de manganèse. Près d'Atures et de Maïpures, sur une surface de plus d'une lieue carrée, des

masses granitiques de 40 pieds à 50 pieds d'épaisseur sont uniformément recouvertes de ces oxydes.

On doit remarquer que ces colorations de roches se sont présentées jusqu'à présent dans des rivières à crues périodiques, dont la température habituelle est de 24° à 28° et qui coulent non sur des grès ou des calcaires, mais sur des granites, des gneiss ou des amphibolithes.

L'enduit noir adhérent à la surface des roches de Syène a été examiné par Berzélius; il y a constaté, comme sur les granites de l'Orénoque et du Congo, la réunion du fer et du manganèse. Ce célèbre chimiste pensait que les fleuves n'arrachent pas les oxydes au sol sur lequel ils coulent, mais qu'ils les tirent de sources souterraines et les déposent ensuite sur les roches par une sorte de cémentation, résultant d'une affinité particulière, peut-être due à l'action de l'acide carbonique sur la potasse des feldspaths.

Le dépôt noir est-il indépendant de la nature des roches? Humboldt a fait cette curieuse observation que, ni les granites éloignés du lit ancien de l'Orénoque, exposés durant la saison des pluies à des alternatives de chaleur et d'humidité, ni les mêmes granites baignés par les eaux brunâtres du rio Negro n'acquièrent la couleur des pierres météoriques; il ajoute que les Indiens prétendent que les roches ne deviennent noires que là où les eaux sont blanches.

C'est ici qu'il convient de faire ressortir cette distinction dans la teinte des rivières à laquelle les Indiens attachent de l'importance, caractère que les physiciens ont méconnu.

Dans les plaines du Meta et de l'Apure, j'ai rencontré des eaux brunes; et sur la cime de la Cordillère orientale des Andes, à l'altitude de 3000^{m}, au-dessus des importantes sources salées chaudes, exploitées près de la ville de Chita, j'ai vu, là où le grès est en relation avec le calcaire néocomien, un lac dont la couleur foncée faisait

un contraste surprenant avec la nuance azurée du ciel. Cependant, vue par transmission, l'eau était incolore, limpide.

Ces variations dans la teinte des eaux ont été observées très attentivement par Humboldt : aussi ne puis-je mieux faire que de rapporter textuellement les faits qu'il a constatés.

Arrivés vers le sud, là où commence le système des eaux brun jaunâtre qu'on appelle généralement *aguas negras* (eaux noires), à l'embouchure du rio Zama, nous entrâmes dans des rivières qui attirèrent notre attention. Le Zama, le Matareni, l'Atapabo, le Tuamini, le Temi, le Guaïnia ont des *aguas negras*, c'est-à-dire que leurs eaux vues en grandes masses paraissaient brunes comme du café, ou d'un noir verdâtre; ce sont cependant les eaux les plus belles, les plus claires, les plus agréables au goût. J'ai déjà rappelé que les crocodiles, les mosquitos fuient assez généralement les eaux noires. Le peuple prétend en outre que ces eaux ne brunissent pas les rochers et que les rivières blanches sont les seules qui aient des bords noirs, tandis que les rivières noires ont des bords blancs. En effet, les plages du Guaïnia, que les Européens connaissent sous le nom de rio Negro, offrent fréquemment des masses de quartz sortant des granites et d'une blancheur éclatante. Examinées dans un verre, les eaux du Matareni sont assez blanches, celles de l'Atapabo conservent une teinte brun jaunâtre; lorsqu'un petit souffle de vent agite la surface de ces rivières noires, elles paraissent d'un beau vert de pré, comme les lacs de la Suisse. Dans l'ombre, le Zama, l'Atapabo et le Guainia sont noirs comme du marc de café. Ces phémonènes sont si frappants, que partout les Indiens distinguent les eaux en noires et en blanches.

La couleur des eaux de source, des rivières et des lacs est au nombre des problèmes de Physique qu'il est difficile, sinon impossible de résoudre par des expériences directes. Les teintes de la lumière réfléchie sont généralement très différentes de celles de la lumière transmise : elles le sont surtout lorsque la transmission se fait par une grande portion de liquide.

S'il n'y avait pas absorption de rayons, la lumière transmise aurait constamment une couleur qui serait complémentaire de la lumière réfléchie, et, en général, on juge mal de la lumière transmise en remplissant d'eau un verre peu profond et à ouverture étroite. Dans une rivière, la lumière colorée réfléchie nous vient toujours des couches inférieures du liquide, non de la couche supérieure. En consultant les géographes de l'antiquité, nous voyons que les Grecs étaient déjà frappés des eaux bleues des Thermopyles, des eaux rouges de Jappée et des eaux noires des bains chauds d'Astz, vis-à-vis de Lesbos. Plusieurs lacs de la Savoie et du Pérou ont des teintes brunâtres, presque noires.

Dans le vaste système de rivières que nous avons parcouru, les eaux noires sont principalement restreintes à la bande équatoriale. On commence à les trouver vers le 5e degré de latitude Nord; elles abondent jusqu'au delà de l'équateur, vers le deuxième degré de latitude australe; mais dans cet intervalle les eaux noires et blanches sont si extraordinairement mêlées dans les forêts et les savanes, que l'on ne sait à quelle cause on doit attribuer leur coloration. Le Cassiquiare, qui se jette dans le rio Negro, a les eaux blanches, comme l'Orénoque dont il sort. De deux affluents du Cassiquiare qui sont très rapprochés, le Siapa et le Pacimony, l'un est blanc, l'autre est noir.

Dans les missions d'Atures et de Maïpures, on assure que l'insalubrité est la conséquence de la proximité des roches nues, surtout des roches granitiques dont la surface est noire. Sous la zone équatoriale, remarque Humboldt, plus encore que sous l'autre zone, le peuple multiplie à son gré les causes pathologiques; on y craint de dormir en plein air dès qu'on est exposé aux rayons de la pleine lune. A l'Orénoque on pense qu'il est dangereux de se coucher sur des granits voisins du fleuve et l'on cite beaucoup d'exemples de personnes qui, après avoir passé la nuit sur des roches noires, se sont réveillées le matin dans un fort accès de fièvre. A Carichana on voulait déplacer le village simplement pour l'éloigner des rochers noircis, où, sur un

espace de plus de 1000 toises carrées, des bancs de granite nu forment la surface du sol.

Il est probablement dangereux de coucher sur les *laxas negras* (pierres noires), parce qu'elles conservent durant la nuit une température très élevée que Humboldt a trouvée être : le jour de 48°, l'air étant à l'ombre à 29°,7. Pendant la nuit, le thermomètre appuyé au rocher marquait 36°, l'air étant à 26°. Lorsque, vers 3^h de l'après-midi, on se promène à Carichana, à Atures, à Maïpures, au milieu de ces blocs de roches dépourvues de terre végétale et entassées à de grandes hauteurs, on est suffoqué comme si l'on se trouvait devant une fournaise. Les vents, si jamais on les sent dans ces contrées boisées, loin de porter la fraîcheur, paraissent plus embrasés lorsqu'ils passent sur des lits de pierres et de boules de granites amoncelés. Cette augmentation de chaleur ajoute à l'insalubrité du climat.

On a vu que Berzélius attribuait le dépôt noir de la superficie des roches, non pas à un sédiment, mais à un produit dont les sources minérales seraient le véhicule, parce qu'elles tiendraient en dissolution des carbonates qui se précipiteraient, lorsque, par l'agitation, le gaz acide carbonique se dégagerait; les protoxydes de manganèse et de fer des carbonates dissous passeraient, par l'effet de l'oxygène de l'atmosphère, à un degré d'oxydation supérieur et se déposeraient sur les roches émergées. Ici se présente une question : les eaux thermales renferment-elles du carbonate de manganèse?

Bergmann est, je crois, le premier qui en ait signalé la présence dans des eaux minérales; plus tard, Berzélius en a rencontré dans les bains chauds de Carlsbad. Dans 1000 parties d'eau il a trouvé :

	Carbonate de manganèse.
Source de Trinkquelle...........	0,007
» Badelquelle......... ..	0,007
» Schiersauerling........	0,003

Les sources chaudes de Carlsbad, dont la température est de 50° à 74°, déposent des concrétions calcaires fibreuses en couches de 1 à 2 pieds d'épaisseur d'un blanc d'albâtre, sillonnées de bandes brunes portant sur quelques points une substance noire, luisante.

M. Tresch a aussi indiqué le manganèse dans l'eau de Buxton.

Dans les Andes j'ai rencontré une source contenant ce métal en proportions relativement fortes et formant des dépôts rappelant, par l'enduit noir qui les couvre, ce qu'on voit sur les granites des cataractes de l'Orénoque : c'est dans la province de Popayan, près du village de Combalo, à la base du volcan actif de Puracé. La source de Coconuco est dans un site des plus pittoresques, à l'altitude de 2500^{m}, dominant les vallées brûlantes de Cauca. On aperçoit les neiges éternelles de Puracé et du Huila; l'eau sort avec impétuosité et en très grande abondance d'un amas de blocs de trachyte émettant du gaz acide carbonique et du gaz sulfhydrique en telle quantité qu'elle semble être en pleine ébullition; sa température est de 73°. L'amas de roches d'où surgit la source est cimenté et recouvert par une masse calcaire dont l'intérieur est blanc, translucide, ayant sur certains points une structure fibreuse; mais ce que présente de curieux cette concrétion, c'est que sa surface est noire, luisante, à reflets métalliques.

Si l'on en chauffe au chalumeau un fragment pris à l'intérieur de la masse, il devient noir.

L'eau thermale refroidie n'a plus l'odeur hépatique; après une ébullition expulsant le gaz acide carbonique, il se dépose un faible précipité de carbonate de chaux et de carbonate de manganèse, qui prend une teinte brune par l'exposition à l'air.

1^{lit} d'eau de Coconuco, analysée dans le village indien

de Puracé, a donné, abstraction faite des gaz que je ne pouvais pas recueillir :

Sulfate de soude....................	3,89 gr
Chlorure de sodium.................	2,75
Bicarbonate de soude................	0,69
Carbonate de chaux................ } Carbonate de manganèse.......... }	0,10
Silice...........................	traces
	7,43

Cette composition et le dépôt résultant de l'expulsion de l'acide carbonique expliquent l'origine de l'abondante concrétion recouvrant les roches et dans laquelle j'ai dosé :

Carbonate de chaux.................	74,2
Carbonate de manganèse.............	21,0
Carbonate de magnésie..............	4,0
Sulfate de soude et chlorure de sodium..	1,0
	100,2

C'est une véritable dolomie où le carbonate de manganèse remplace le carbonate de magnésie ; quant à la pellicule noire, luisante, à reflets métalliques, étendue à la surface de la concrétion, elle est due, à n'en pas douter, à la suroxydation du protoxyde de carbonate de manganèse par son contact avec l'air. On sait, en effet, que, dans certaines conditions, ce carbonate est décomposé en présence de l'oxygène, son oxyde blanc devenant un oxyde noir.

On ne saurait nier, je crois, l'analogie existant entre la coloration de l'extérieur de la concrétion dolomitique et celle des granites des cataractes de l'Orénoque. Dans les deux cas, c'est une oxydation superficielle. C'est pourquoi, à Coconuco, le carbonate de manganèse n'est pas altéré dans l'intérieur du dépôt de dolomie.

L'eau des rivières renferme souvent des traces de manganèse qu'on décèle par l'action de la pile, ce métal se déposant à l'état de bioxyde sur le pôle positif; une teinte brune recouvre alors l'électrode de platine. C'est ce qui a lieu avec des eaux de source sortant du grès rouge, du grès bigarré et dans des eaux du Rhin.

La mer contient aussi du mangansèe. On a eu l'occasion de le constater en examinant de la magnésie obtenue par un ingénieux procédé imaginé par M. Schlœsing, consistant dans le traitement de l'eau salée par la chaux. Ajoutons que M. Dieulafait en a trouvé en quantité notable dans les cendres des fucus, varechs, sargasses, etc., et que la présence de ce métal vient d'être mise en évidence par les belles recherches sur la constitution du fond des mers entreprises par les naturalistes anglais dont M. Laugel a résumé les travaux avec une grande lucidité dans une Notice que je reproduis.

En 1871, le Dr Carpenter proposa à l'amirauté d'organiser une expédition pour l'exploration du fond de la mer dans les trois océans : Atlantique, Pacifique et Austral, pour compléter les travaux qu'il avait lui-même entrepris dans une partie de l'Atlantique et dans la Méditerranée. Le vaisseau le *Challenger* fut équipé et mis sous le commandement de Sir Georges Nares. La partie scientifique de l'expédition fut confiée au professeur Wyville Thomson.

Le *Challenger* quitta l'Angleterre le 7 décembre 1872 et n'y revint que le 24 mai 1876, après avoir parcouru environ 70000 milles nautiques. Son itinéraire fut, pour diverses raisons, extrêmement compliqué. Le navire traversa trois fois d'abord l'Atlantique des Bermudes à Halifax pour étudier le gulf-stream. Du cap de Bonne-Espérance on alla aux îles de Kerguelen, puis vers les glaces antarctiques, et de là dans les mers australiennes. Les études continuèrent dans l'océan Pacifique, l'archipel de la Malaisie, la Nouvelle-Guinée, le Japon; c'est entre la Nouvelle-Guinée et le Japon qu'on trouva la profondeur maximum de

4475 brasses ou 8710^m environ, la plus grande qu'on ait déterminée dans de bonnes conditions d'observation. Du Japon, le *Challenger* alla aux îles Sandwich, à Taïti, à Valparaiso, au cap Horn, aux îles Falkland, à Montevideo, à Madère, et retourna ensuite en Angleterre.

Le nombre des stations fut de 362 ; à chacune on faisait un sondage, on notait la température du fond de la mer et on ramenait un échantillon d'eau de ce fond pour l'analyser chimiquement et physiquement; enfin on faisait une prise des substances qui composaient le lit de la mer en cet endroit. Je ne parle pas d'autres observations accessoires, des observations de température à des profondeurs diverses, des observations variables relatives à la faune marine, des observations relatives aux courants de surface ou aux courants profonds.

Les collections rapportées par le *Challenger* sont considérables.

M. Carpenter a dès à présent cherché à donner une idée générale des résultats de l'expédition. Au point de vue hydrographique d'abord, il est aujourd'hui reconnu : 1° que le fond de la mer s'incline très graduellement à partir de la côte irlandaise, dans la direction de l'ouest, sur une étendue de plus de 1000 milles; 2° qu'à partir de la ligne de 100 brasses le fond descend très rapidement, si rapidement que, très peu plus loin, on trouve déjà des profondeurs de 1200 à 1300 brasses; 3° qu'à partir de la ligne de 2000 brasses, le fond redevient très uni; il forme alors une sorte d'immense plaine légèrement ondulée où les inclinaisons sont des plus faibles.

Du côté de l'Amérique, où les observations ont été faites avec beaucoup de soin par le navire américain *Tuscarora* et le navire allemand *Gazelle*, les mêmes variations ont été observées. Là aussi, on a d'abord un plan fortement incliné qui aboutit rapidement à la grande plaine qu'on pourrait appeler la plaine Sous-Atlantique. Si un soulèvement amenait à la lumière cette plaine, couverte aujourd'hui par l'Atlantique, elle ressemblerait aux prairies de l'Amérique du Nord ou aux pampas de l'Amérique du Sud.

Il faut donc cesser de parler de bassins quand on parle de nos

océans, et se bien figurer que les mers n'ont point du tout souterrainement la forme d'immenses cuvettes. D'un autre côté, il faut comprendre que la forme des parties vraiment océaniques ou profondes de la mer est très différente de la forme des mers basses qui baignent les côtes.

Ainsi, il ne faudrait qu'un soulèvement de 100 brasses pour réunir l'Angleterre au Danemark, à la Hollande, à la Belgique, à la France, à l'Irlande, aux îles Hébrides, aux îles Shetland et Orkney. Le véritable océan, l'océan profond, ne commence environ qu'à 100 milles à l'ouest de Golway, et du côté des Hébrides qu'au delà de Saint-Kilda. Le soulèvement de 100 brasses mettrait à sec une partie considérable du golfe de Gascogne. Les vagues, qui, poussées par le vent d'ouest et de sud-ouest, traversent l'Atlantique, deviennent furieuses en arrivant sur les côtes d'Irlande ou dans la baie de Biscaye.

D'une façon générale, on peut dire que les grandes plateformes continentales s'élèvent d'une façon très abrupte sur les bords des vraies dépressions océaniques. Il faut donc se figurer, en ne tenant pas compte des systèmes de montagnes, la surface terrestre comme formée d'immenses plateaux, les uns inondés, les autres à sec, et ces plateaux comme rattachés les uns aux autres par des talus assez raides. Des soulèvements, pareils à celui dont j'ai parlé, uniraient au continent asiatique les îles de la Malaisie; toute la partie terrestre qui s'étend du sud-est de l'Asie au sud de l'Australie est un immense plateau en partie submergé, dans lequel se trouve seulement une profonde fissure qui sépare la province indo-malaise de la province papuo-australienne; cette fissure est comparable à celle de la Méditerranée, qui sépare l'Europe de l'Afrique.

On peut estimer aujourd'hui la proportion entre la surface des terres et la surface des mers sur le globe à environ 4 et 11; de telle sorte que si le globe était divisé en quinze parts, la terre en occuperait quatre seulement, soit un peu plus d'un quart. La hauteur moyenne des terres au-dessus de la surface des mers ne dépasse pas en moyenne 330^{m}; car, si l'altitude de l'Asie et de l'Afrique est un peu plus élevée, celles des deux Amériques, de l'Europe et de l'Australie est un peu plus faible. Pour la pro-

fondeur moyenne des mers on peut l'estimer environ à 4300m. Ainsi, cette profondeur est à peu près treize fois plus grande que la hauteur moyenne des continents; de là on peut conclure que le volume total des mers est environ trente-six fois plus grand que celui des terres émergées.

L'hypothèse de la permanence générale des grandes divisions de la croûte terrestre en plateaux continentaux et en plateaux sous-marins est fortifiée par l'étude des dépôts qui se forment aujourd'hui dans le lit des océans. Ces dépôts sont constitués par la désintégration des masses terrestres actuelles; ils se trouvent surtout dans les eaux relativement basses, voisines de ces masses; l'absence presque absolue de sable siliceux doit y être remarquée. On ne trouve au fond de l'océan Atlantique du sable siliceux qu'aux approches de l'Afrique; il a été porté dans la mer par les vents, et l'on en voit tomber sur le pont des vaisseaux à une très grande distance des côtes.

Le *Challenger* rencontra fréquemment au fond de la mer des dépôts d'origine volcanique, surtout de l'argile rouge; on ne peut avoir de doute sur l'origine de cette argile, quand on la trouve associée avec des fragments de pierre ponce. La pierre ponce contient, on le sait, les éléments de l'argile, qui n'est autre chose qu'un silicate d'alumine. Tous ces dépôts ont été trouvés surtout aux environs des grands centres volcaniques, tels que les Açores et les Philippines.

On a signalé, avec les dépôts d'argile, des dépôts très singuliers de manganèse, qui parfois incrustent des coraux, mais qui forment d'ordinaire des concrétions et des nodules de grandeur très variable, renfermant parfois à leur centre des débris organiques, dents de poissons ou autres. Un des observateurs du *Challenger*, lord George Campbell, écrit à ce sujet dans ses notes : « Dans certaines régions, tout le fond et tous les objets du fond semblent recouverts et imprégnés de cette substance. Des dents de poisson de toute grandeur se trouvent fréquemment et sont enveloppées de manganèse en couches concentriques qui ont jusqu'à un pied d'épaisseur. On a trouvé comme noyaux de ces nodules des éponges siliceuses, des débris de pierre ponce, des radiolaires, des globigérines, des morceaux d'ar-

gile... Ces dents de poisson sont toutes des dents fossiles, les mêmes qui se trouvent fréquemment dans le terrain tertiaire, particulièrement dans les dépôts suisses miocènes. »

« Le manganèse a ici apparemment une origine volcanique; partout où l'on trouve de la pierre ponce avec de l'olivine, de l'augite, de la hornblende, dans un état avancé de décomposition, on le rencontre. Dans les argiles, un observateur anglais a découvert des granules sphériques et microscopiques très nombreux de fer natif. On est allé jusqu'à imaginer que ce fer était météorique : nous sommes beaucoup plus porté à croire qu'il est volcanique. On sait aujourd'hui que le fer natif est associé à certaines roches ignées du nord de l'Europe. »

L'expédition du *Challenger* a fourni de nombreux documents qui serviront à éclaircir l'histoire des foraminifères, des diatomacées, des radiolaires. Nous insisterons sur ce fait important que tous les sables, toutes les argiles, tous les sédiments formés des débris des falaises et des matériaux transportés par les fleuves n'arrivent jamais à une très grande distance; ils sont tenus quelque temps en suspension, mais ils se déposent longtemps avant d'arriver aux parties vraiment océaniques des mers; les régions qui forment les plateaux profonds ne reçoivent pas grand'chose des grands plateaux continentaux.

Le professeur Geikie disait récemment que : « depuis les temps géologiques les plus anciens, la grande zone des dépôts a été, comme elle l'est encore aujourd'hui, la ceinture marginale du lit de la mer qui borne les terres. C'est là que la nature a toujours semé la poussière des continents à venir. La ruine des roches anciennes se fait incessamment sur la terre et la formation de nouvelles roches a continué incessamment sous les mers voisines. Les deux phénomènes sont les deux côtés complémen-

taires du même phénomène qui se produit dans les parties terrestres et les parties de la mer peu profondes, et non dans les grands et larges bassins océaniques. »

« L'étude de ce que l'on peut appeler la stratification thermale dans la mer a beaucoup occupé les observateurs du *Challenger*. Des thermomètres étaient descendus à des profondeurs diverses depuis 10 brasses jusqu'à 200 brasses. On a vérifié que c'est dans la couche supérieure de 200 brasses que l'abaissement de température est le plus rapide; cet abaissement devient ensuite moindre, et, après la profondeur de 1500 brasses, il n'y a plus aucun changement.

» Les températures basses du fond ne sont point dues, comme on l'a cru longtemps, à des courants inférieurs dits *courants polaires,* auxquels seraient superposés des courants de surface équatoriaux : dans tout l'Océan, sauf dans l'océan Atlantique du nord, qui sous ce rapport est exceptionnel, la température s'abaisse dans les profondeurs jusqu'à un point peu éloigné de zéro, et la couche la plus profonde est même quelquefois à 1° ou 2° au-dessous de zéro; l'influence des rayons du Soleil est toute superficielle.

» Dans l'océan Atlantique du Sud, où l'on a pris des observations de profondeur à la latitude de 37° (2900 brasses), on a trouvé un fond tout à fait glaciaire, une couche d'eau de 1000 brasses d'épaisseur, qui est au-dessous de zéro. »

Je mentionnerai maintenant la recherche faite sur la présence et la constitution du composé manganésifère dans les matières retirées par les sondages durant l'expédition du *Challenger*.

M. Gümbel s'est demandé si dans ces dépôts venant du fond des Océans, ainsi que dans les millépores, les incrustations d'oxyde ne résultaient pas de la concentration de

substances minérales opérées par des végétaux, par des êtres vivants; or, en les examinant au microscope, après les avoir réduits en plaques minces, il n'y a reconnu aucun indice de structure organique; de plus, il a vu qu'il en était de même dans les squelettes laissés par l'acide chlorhydrique. Les nodules ont l'apparence de l'oolithe, et, fréquemment, ils ont pour point central un grain d'argile rouge entouré de couches alternatives d'oxyde de manganèse. On observe, en outre, dans le noyau, de l'anorthose, du fer oxydulé, de l'hornblende. Dans un des nodules M. Schwager a trouvé, pour 100 :

Bioxyde de manganèse....	23,6
Oxyde de fer	27,4
Silice	16,0
Alumine................	10,7

M. Gümbel attribue la formation des nodules à des sources minérales surgissant au fond des mers et tenant en dissolution, par la présence de l'acide carbonique, des carbonates terreux et métalliques. Cette hypothèse expliquerait leur apparition dans les régions volcaniques sous-marines; leur présence a un intérêt géologique, parce qu'elle permet de concevoir comment les concrétions de manganèse se présentent dans certaines formations sédimentaires (¹).

M. Buchanan a étudié les nodules manganésifères du fond de l'océan Pacifique; les tubes d'annélides (*worms-tubes*) retirés du fjord de Fine (*loch Fine*), et aussi la constitution de la vase dans laquelle ils sont disséminés.

Un échantillon du loch Fine renfermait 30 pour 100 de nodules, dont le poids moyen était $1^{gr},7$. Des cailloux qui les accompagnaient étaient la preuve que ces nodules

(¹) GÜMBEL, *Jahrb. für Mineral.*, 1878, 1870.

occupaient sous les eaux la place où ils avaient été formés; quoiqu'il se rencontre seulement dans quelques localités, le manganèse accompagne fréquemment les coquilles et les worms-tubes. Les nodules ont un noyau mou, plus riche en manganèse que leur enveloppe; ils renferment 16 à 30 pour 100 de matières insolubles dans les acides faibles; M. Buchanan voit leur origine dans l'intervention de substances animales qui changeraient en sulfure les sulfates de l'eau de mer.

Selon M. Gümbel les concrétions manganésifères proviendraient de sources sous-marines, émergeant d'un sol volcanique. Il faut reconnaître sans doute que cette opinion aurait en sa faveur les faits observés dans les eaux thermales d'une constitution analogue à celles de Coconuco, où une pellicule de bioxyde d'un noir foncé adhère sur une dolomie; mais elle est insuffisante pour expliquer comment l'enduit métallique apparaît sur des galets de quartz, sur des granites.

Il est vraisemblable que là où se montre l'enduit noir de bioxyde ou de sesquioxyde sur les corps submergés, sur les roches exposées alternativement à l'eau d'un fleuve et à l'atmosphère, le dissolvant des carbonates terreux et métalliques, le gaz acide carbonique, a été expulsé par l'agitation, la dessiccation, et que les sels de fer et de manganèse, une fois isolés, sont modifiés dans leur constitution, produisant, par l'action de l'air, du sesquioxyde rouge de fer et de l'oxyde manganique noir.

L'acide carbonique serait ainsi le véhicule des carbonates.

Examinons donc quelle est la solubilité de ce gaz dans diverses conditions.

1^{vol} d'eau exposé à l'atmosphère dissout, à une même température, chacun des gaz contenus dans l'air en quantité proportionnelle à la pression qu'ils exercent sur le liquide.

L'air étant formé de $\frac{1}{5}$ d'oxygène et de $\frac{4}{5}$ d'azote, 1^{lit} d'eau dissoudra par conséquent :

	Volume.
Oxygène..................	34
Azote.....................	66

C'est précisément le rapport trouvé dans ces gaz extraits de l'eau pure après exposition à l'air, comme l'ont établi Gay-Lussac et de Humboldt dans leurs remarquables recherches eudiométriques; toutefois, dans l'atmosphère, il y a du gaz acide carbonique, $\frac{3}{10000}$ environ; l'eau pure en relation avec l'air doit donc en contenir et en contient en effet une bien faible proportion, si l'on considère combien est minime la pression partielle de ce gaz; 1^{lit} d'eau n'en renfermera que, $0^{cc},41$: en poids, $0^{mgr},81$.

C'est une quantité encore plus réduite de gaz acide carbonique qu'on rencontre dans l'eau pure ou presque pure lorsque la température est supérieure à 0°. Dans l'eau des sources, des fleuves, de la mer, la proportion du gaz est plus forte : cela tient à certaines conditions, mais dans les eaux recueillies à de grandes hauteurs, dans la pluie, la teneur en acide carbonique ne diffère pas sensiblement de celle déduite de la faible pression partielle exercée par ce gaz. C'est ce qui ressort d'études faites dans les montagnes très élevées au-dessus de l'Océan.

Cordillère orientale des Andes.

Village de la Baja; altitude 3500^{m}, dans 1^{lit} d'eau d'un torrent coulant sur la syénite :

Acide carbonique ramené à 0° et pression $0^{m},760$: $2^{cc},3$, en poids $4^{mgr},53$.

Bogotá. — Altitude 2640^{m}. Torrent de San Francisco, coulant sur le grès :

Dans 1^{lit} d'eau : acide carbonique, $0^{cc},7$; en poids, $1^{mgr},39$.

Bogotá. — Dans 1^{lit} d'eau de pluie : acide carbonique, $0^{cc},27$; en poids, $0^{mgr},40$.

Équateur, Quito. — Altitude, 2900^m; terrain de trachyte.

Dans 1^{lit} d'eau, fontaine de la Plaza Mayor :

Acide carbonique, $1^{cc},0$; en poids, $1^{mgr},98$.

Dans 1^{lit} d'eau du couvent de San Francisco :

Acide carbonique, $1^{cc},1$; en poids, $2^{mgr},1$.

Volcan de Guagua Pichincha. — Ruisseau coulant sur le trachite. Altitude 4500^m.

Dans 1^{lit} d'eau, acide carbonique, $1^{cc},0$; en poids, $1^{mgr},98$.

Ces proportions minimes d'acide carbonique sont évidemment la conséquence de la pureté des eaux et de la faible pression partielle exercée par le gaz mélangé à l'air ; on les voit augmenter notablement même aux stations élevées, dans les sources et les rivières. Ainsi à Bogotá, l'eau surgissant du sol contenait par litre : acide carbonique, 13^{cc} ; en poids, $26^{mgr},35$. Dans l'eau de la laguna de Fontibon on a dosé dans 1^{lit} : acide carbonique, $7^{cc},5$; en poids, $14^{mgr},8$.

La quantité de cet acide est généralement plus forte dans l'eau des fleuves. Henri Sainte-Claire Deville, dans son travail classique sur les eaux potables, a indiqué dans 1^{lit} (acide carbonique mesuré à 0° et pression $0^m,760$) :

	Gaz.	Poids.
	cc	mgr
Garonne......	17,0	33,7
Rhin.........	7,7	15,2
Rhône	7,9	15,6
Doubs........	17,8	35,2

C'est cette dose d'acide qui communique à ces eaux la propriété de dissoudre des carbonates terreux, constituant alors des composés dont la nature ne peut être exprimée par une formule, si ce n'est en supposant l'existence de bicarbonates analogues aux bicarbonates de potasse et de soude. En soumettant à une ébullition prolongée les eaux tenant en dissolution ces carbonates, l'acide carbonique

libre comme celui qui entre dans les bicarbonates est éliminé. C'est par une seconde ébullition après l'addition d'un acide fixe qu'on dégage l'acide carbonique des carbonates neutres.

La mer renferme nécessairement les gaz de l'atmosphère. Dans un litre d'eau de la Manche, M. Schlœsing a constamment trouvé $98^{mgr},3$ d'acide carbonique, engagé pour la majeure partie dans les carbonates.

L'air n'ayant pas au delà de $\frac{3}{10000}$ de son volume en acide carbonique, ce gaz, en raison de sa faible pression partielle, n'entre que pour $0^{cc},3$, soit $0^{mgr},55$ dans un litre d'eau. C'est de l'acide libre, non combiné. En le soustrayant de la totalité du gaz dosé, il reste $97^{mgr},75$ d'acide carbonique appartenant aux carbonates, très vraisemblablement des carbonates calcaires.

Dans cette supposition, les quantités de chaux prises par l'acide seraient ainsi réparties :

	Acide carbonique.	Chaux.
	mgr	mgr
Pour former $CaO, 2(CO^2)$	97,75	62,2
Pour former CaO, CO^2, la moitié.	48,87	62,2
Différence.....	48,88	

Ajoutant à cette différence les $0^{mgr},55$ d'acide libre, on aura $49^{mgr},43$ pour l'acide carbonique n'entrant pas dans le carbonate de chaux CaO, CO^2, mais pouvant contribuer à la formation du bicarbonate $CaO, 2(CO^2)$ et que l'on extrait par l'ébullition. Le nombre $49^{mgr},43$ est assez rapproché de ceux trouvés par M. Buchanan, dans un litre d'eau puisé dans l'Océan, à des profondeurs diverses, durant la campagne du *Challenger*, résultats d'un haut intérêt qu'on a réunis dans un tableau (1).

(1) *Voyage du* Challenger, t. II, p. 384.

Dates. 1873.		Latitude.	Profondeur de l'échantillon en brasses.	Température de la profondeur en degrés centigrades.	Grammes de CO^2 dans 1^{lit} d'eau.
		° ′		°	
Févr.	28.....	23.10 N	2720	2,0	0,04
Mars	26.....	19.41	3875	»	0,057
»	27.....	21.26	Surface	25,2	0,046
»	28.....	22.49	2960	1,50	0,053
»	29.....	24.39	2850	1,67	0,052
»	31.....	27.49	Surface	»	0,048
Mai	26.....	36.30	2650	1,8	0,064
»	27.....	34.50	Surface	21,7	0,045
Juin	14.....	32.54	Surface	23,3	0,0415
»	»	»	2360	1,7	0,0472
»	16.....	34.28	2575	1,5	0,05
»	23.....	37.54	Surface	21,1	0,0529
»	24.....	38.3	2175	»	0,0536
»	27.....	38.18	1675	2,3	0,0592
»	30.....	38.30	1000	3,7	0,0446
Août	16.....	7.1	Surface	26,1	0,0432
»	18.....	6.11	Surface	26,0	0,0382
»	19.....	5.48	Surface	26,2	0,0455
»	20.....	4.29	Surface	26,2	0,043
»	21.....	3.8	300	45,3	0,0536
»	25.....	1.47	Surface	26,0	0,0426
»	26.....	1.47	50	»	0,0533
Sept.	27.....	14.51 S	Surface	25,3	0,0330
»	30.....	20.13	100	17,3	0,0360
Oct.	1.....	22.15	Surface	22,8	0,0531
»	2.....	24.43	Surface	21,0	0,0418
»	3.....	26.15	2350	0,8	0,0491
»	4.....	27.43	Surface	19,4	0,0432
»	6.....	29.35	1000	2,5	0,0556

On peut demander pourquoi l'acide carbonique libre, l'acide non combiné aux bases, dissous dans l'eau, échappe

aux effets de fortes pressions? Voici la réponse de M. Schlœsing :

« La pression que supporte l'eau ne paraît pas modifier sa faculté de dissoudre certains corps solides, fluides ou gazeux; cela tient probablement à l'incompressibilité du liquide.

» En ce qui concerne les solides, je viens de vérifier que, dans le vide, l'eau dissout exactement la même proportion de sel marin et de nitrate de potasse que sous la pression atmosphérique.

» Tout porte à croire que les gaz sont dans le même cas, c'est-à-dire que, dans les profondeurs de la mer, l'eau n'a pas, à l'égard de l'acide carbonique non combiné, un pouvoir dissolvant plus grand qu'à la surface. »

La mer, les fleuves contiennent donc de l'acide carbonique favorisant la dissolution des carbonates insolubles. Lorsque, par une circonstance quelconque, ce gaz est expulsé, les sels sont précipités; les carbonates de protoxyde de fer et de protoxyde de manganèse une fois en contact, soit avec l'oxygène de l'air, soit avec l'oxygène dissous dans l'eau, sont modifiés dans leur constitution par la suroxydation de leurs bases; le carbonate de fer produit un sesquioxyde rouge; le carbonate de manganèse un bioxyde noir ou un sesquioxyde.

C'est probablement à cette expulsion de l'acide carbonique que les granites de l'Orénoque, les syénites des bords de la mer Rouge, les roches cristallines du Congo, les assises calcaires ou dolomitiques des sources thermales, les concrétions formées dans les profondeurs de l'Océan, doivent, dans quelques circonstances, l'enduit de manganèse qui recouvre leur surface.

MESURE
DE LA ROTATION DU PLAN DE POLARISATION DE LA LUMIÈRE SOUS L'INFLUENCE MAGNÉTIQUE DE LA TERRE;

PAR M. HENRI BECQUEREL.

J'ai eu l'occasion de montrer, il y a plusieurs années (¹), que l'influence magnétique de la Terre sur la propagation de la lumière polarisée, au travers des milieux transparents, pouvait être manifestée et mesurée expérimentalement.

L'expérience fondamentale consiste à disposer sur un même support horizontal, mobile autour d'un axe vertical, une source de lumière, un polariseur, une colonne de substance transparente convenablement choisie (du sulfure de carbone, par exemple), puis un analyseur monté sur un cercle divisé. On commence par orienter l'appareil de telle sorte que les rayons lumineux qui traversent la colonne liquide soient parallèles au méridien magnétique du lieu, et, dans cette direction, on fixe, sur le cercle divisé, la position du plan de polarisation donnée par l'analyseur; puis, avec la plus grande précaution, on retourne l'appareil bout pour bout, et l'on observe que le plan de polarisation a tourné d'un petit angle.

Le sens de la rotation est le sens *direct*, c'est-à-dire de droite à gauche pour un observateur supposé couché horizontalement dans la direction des rayons lumineux, la tête vers le Nord et les pieds vers le Sud.

On peut se rendre compte du phénomène de la manière suivante :

(¹) *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. LXXXVI, p. 1075; 1878.

L'influence magnétique de la Terre sur la propagation de la lumière polarisée, étant identique à celle d'un aimant ou d'un solénoïde, dévie le plan de polarisation des rayons lumineux toujours dans le même sens géographique, soit que les rayons viennent du nord magnétique, soit qu'ils viennent du sud; mais comme, dans l'expérience indiquée plus haut, en passant d'une position à l'autre, le cercle divisé a fait une demi-révolution autour d'un axe vertical, il en résulte que le sens de la graduation du cercle se trouve avoir changé par rapport au sens constant de l'action magnétique terrestre, et que sur ce cercle la direction du plan de polarisation observée dans cette seconde position de l'appareil est symétrique de la première, par rapport à la direction du plan principal du polariseur.

L'angle des deux directions obtenues en retournant bout pour bout l'appareil est donc le double de la rotation due à l'influence magnétique de la Terre.

L'expérience avait été faite avec une colonne de $0^m,50$ de sulfure de carbone. D'après le procédé de multiplication indiqué par Faraday, les rayons lumineux réfléchis sur des miroirs aux extrémités de la colonne liquide traversaient cinq fois celle-ci, et dans ces conditions on observait une rotation de $6'$ environ.

Cette détermination était relative aux conditions magnétiques toutes spéciales d'un laboratoire, et soit à cause de la faible rotation, soit parce que les conditions magnétiques n'avaient pas été exactement déterminées, elle ne comportait pas toute la précision avec laquelle le phénomène pouvait être mesuré. Il m'a paru aussi intéressant qu'utile de reprendre cette expérience, en amplifiant le phénomène et en évitant ou en déterminant avec le plus grand soin les diverses causes d'erreur qui peuvent affecter cette mesure.

Le nombre qui résulte des déterminations rapportées

dans le présent Mémoire paraît exact à $\frac{1}{100}$ environ de sa valeur. Il est l'expression approchée d'une *constante naturelle,* et qui intervient notamment dans l'étude de certains phénomènes de polarisation atmosphérique, que j'ai eu l'occasion d'indiquer ([1]) et dont je poursuis actuellement l'étude.

Cette constante permet, en outre, de comparer à l'influence magnétique terrestre, et par suite de mesurer en *valeur absolue* l'intensité d'un champ magnétique quelconque, par la seule observation des phénomènes de polarisation rotatoire magnétique auxquels il donne naissance.

Il convient d'observer que la précision avec laquelle est déterminée la constante dont il est parlé plus haut donne aux mesures dites *absolues,* effectuées par une comparaison optique, une précision qui s'écarte peu de celle que l'on a obtenue jusqu'ici par les autres méthodes.

CHAPITRE PREMIER.

MÉTHODES D'OBSERVATION.

1° *Appareil optique.*

L'appareil dont j'ai fait usage est celui qui a servi pour mes *Recherches expérimentales sur la polarisation rotatoire magnétique dans les gaz.* Le Mémoire publié sous ce titre dans les *Annales de Chimie et de Physique* (5e série, t. XXI, 1880) contient, outre la description de l'appareil, plusieurs figures et une planche gravée, qui en donnent fidèlement tous les détails, et dont quelques-unes ont été reproduites dans le présent travail.

Cet appareil avait été construit dans le double but de

([1]) *Annales de Chimie et de Physique,* 5e série, t. XIX, 1880.

servir à l'étude des gaz et à l'expérience présente. Je rappellerai seulement qu'il se composait essentiellement d'un gros tube en cuivre de $3^{m},27$ de long et de $0^{m},12$ de diamètre, fermé par des glaces rigoureusement parallèles, et monté horizontalement sur une grosse poutre en bois, qui servait à fixer invariablement le système optique.

Des tubulures convenablement disposées permettaient d'introduire un liquide dans le tube.

Pour effectuer les présentes déterminations, on a fixé au milieu de la poutre un pivot en cuivre, reposant sur un trépied en charpente très solidement établi, et supportant tout le système, de telle sorte que l'on pouvait retourner bout pour bout la charpente, sans communiquer aucun ébranlement à l'appareil. Cette modification n'est pas figurée dans la planche gravée qui a été reproduite et jointe à ce travail (voir *Pl. II*). Afin de pouvoir effectuer certaines comparaisons dont il sera question plus loin, on a disposé au milieu de la poutre l'une des six grosses bobines électromagnétiques qui avaient été employées dans les expériences relatives aux gaz.

Le système optique était le même que pour les recherches citées plus haut.

Il se composait : d'un chalumeau à gaz oxyhydrique, d'un gros polariseur à pénombres, dont le diaphragme était un cercle d'environ $0^{m},022$ de diamètre; ce polariseur était muni d'un collimateur au foyer duquel était placée la source lumineuse.

Les trois pièces, montées solidairement sur le même support et comportant du reste divers mouvements de réglage, étaient fixées à l'une des extrémités de la poutre (*fig.* 1).

Des miroirs plans, argentés à la surface, disposés aux extrémités du tube, permettaient de faire réfléchir plusieurs fois les rayons lumineux au travers du tube, et enfin ces rayons étaient reçus sur un analyseur monté au

centre d'un cercle divisé. Faraday a montré que dans ces circonstances l'effet observé est proportionnel au nombre

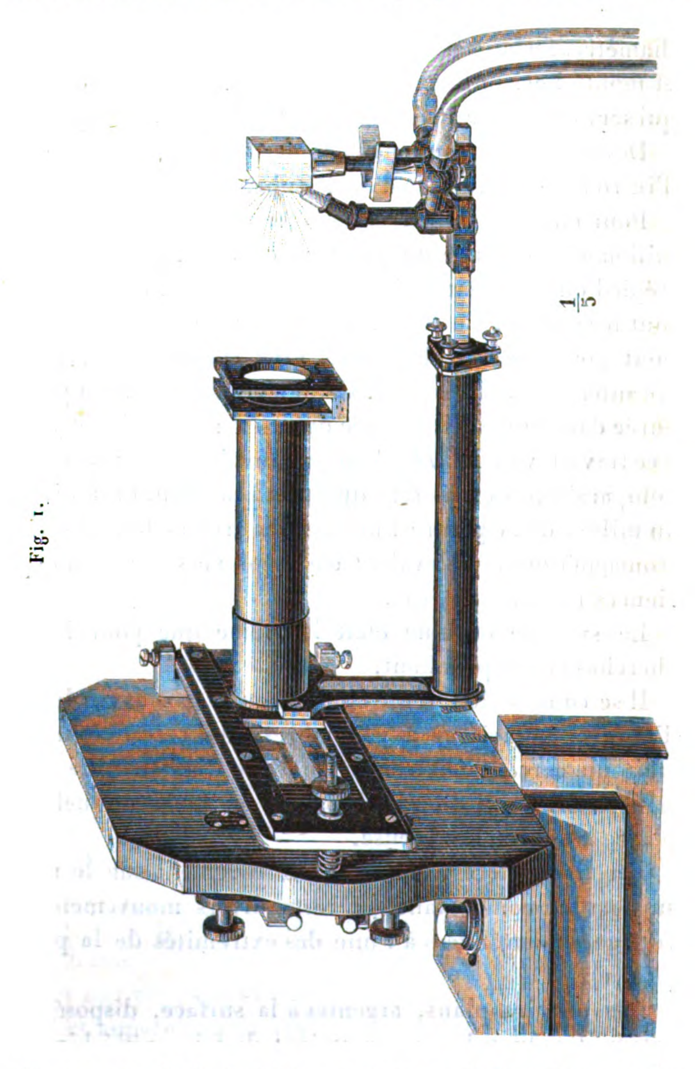


Fig. 1.

de passages de la lumière au travers de la substance étudiée. Une forte lunette, munie d'un oculaire convenable

et indépendante du mouvement de l'analyseur, était adaptée en avant de celui-ci et permettait de viser celle des images réfléchies que l'on se proposait d'étudier (*fig.* 2).

L'appareil comportait du reste tous les mouvements de réglage nécessaires. Nous ne décrirons pas les nombreuses petites précautions qu'exige le réglage, entre autres celles qui permettent d'éviter que des images accidentelles viennent se superposer aux images que l'on étudie. Tous ces détails sont décrits dans le Mémoire cité plus haut et auquel j'engage à se reporter.

L'une des additions importantes que nous avons dû faire à l'appareil est relative à la nécessité d'avoir une fixité très grande dans la qualité de la lumière émise par la source lumineuse, car la plus petite variation dans la réfrangibilité de la lumière modifie notablement les rotations magnétiques observées.

La constance nécessaire a été obtenue en régularisant les courants gazeux qui alimentent le chalumeau à gaz oxyhydrique; des petits manomètres adaptés aux tubes à gaz permettaient d'opérer sous des pressions constantes dans les diverses expériences, et le gaz oxygène qui venait d'un sac, sous des pressions variables, traversait un régulateur Cavallié-Coll, à la sortie duquel le courant d'oxygène présentait une constance remarquable. Dans ces conditions le régulateur Cavallié-Coll s'est comporté comme un instrument d'une extrême sensibilité et d'une grande précision.

La perfection du système optique permet d'apercevoir un grand nombre d'images réfléchies, qui correspondent à des nombres impairs de passages au travers du tube.

Les mesures relatives aux gaz avaient porté principalement sur la quatrième image réfléchie, c'est-à-dire sur des rayons lumineux ayant traversé neuf fois l'appareil. Mais lorsque le tube est plein d'un liquide, l'absorption de la lumière ne permet pas d'aller aussi loin.

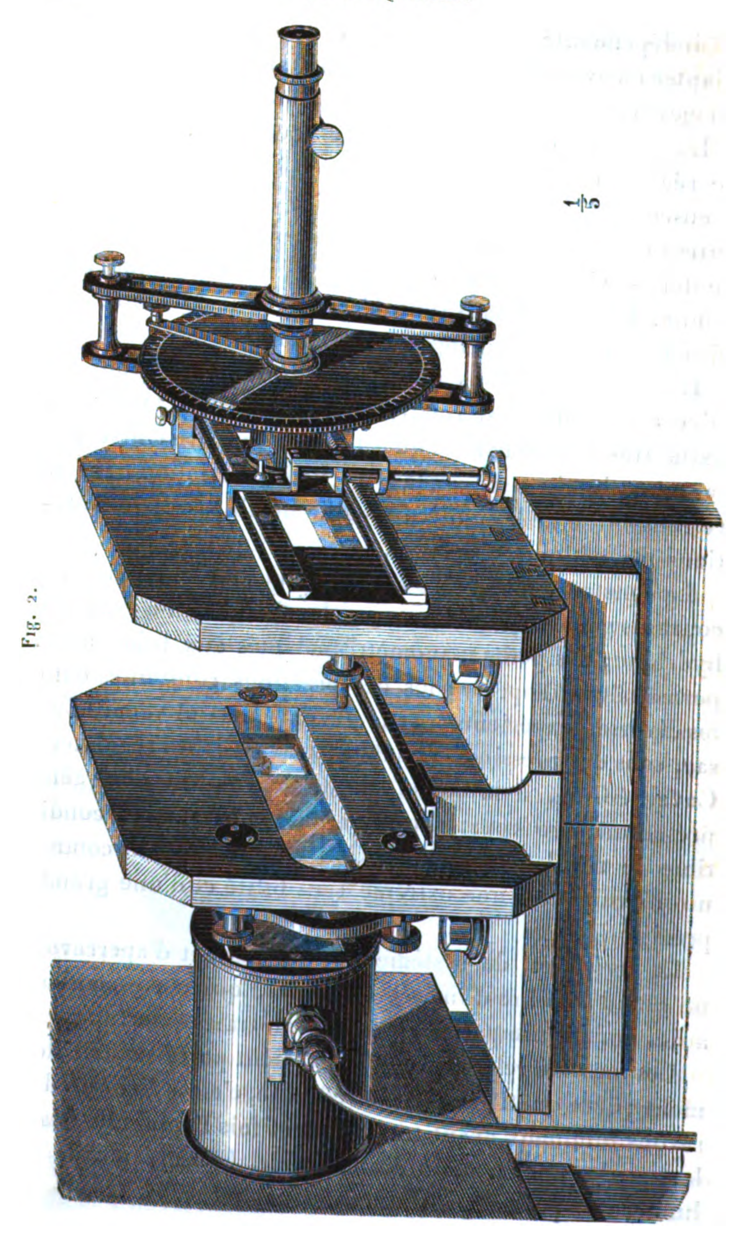


Fig. 2.

1/5

On a d'abord rempli le tube d'eau distillée, et au travers de ce liquide on a pu distinguer la deuxième image qui était colorée en vert.

Les mesures les plus précises ont été faites en remplissant le tube de sulfure de carbone, dont le pouvoir rotatoire magnétique sert généralement d'unité relative. L'emploi de ce liquide a nécessité des précautions toutes particulières.

Tout d'abord il a fallu luter le tube et mastiquer les glaces avec une substance qui fût insoluble dans le sulfure de carbone, et qui ne devînt pas trop dure, de manière à ne pas comprimer les glaces, ce qui aurait donné lieu à des phénomènes de double réfraction accidentelle qu'il importait d'éviter avec le plus grand soin, et dont la disposition optique révèle la moindre trace.

La substance qui nous a donné les meilleurs résultats est une pâte de dextrine, dissoute dans l'eau, en évitant que la pâte emprisonne des bulles d'air, ce que l'on obtient en faisant la dissolution à chaud et en la laissant prendre par refroidissement. On forme ainsi une pâte de la consistance que l'on juge convenable, et l'on s'en sert pour mastiquer les glaces et les pièces mobiles du tube. Afin d'éviter une dessiccation trop rapide, on recouvrait de papier enduit de dextrine les parties où cela était possible. Malgré ces précautions, nous avons eu plusieurs fois des fuites par les moindres fissures dues à la dessiccation de la pâte.

Les tubulures latérales du tube, du côté de l'analyseur, ont été disposées de manière à pouvoir introduire le liquide par l'une, et à mettre, par l'autre, la partie supérieure du tube en communication constante avec l'atmosphère. A cet effet, un petit tube en cuivre de quelques millimètres de diamètre longeait la paroi intérieure du tube, et venait déboucher, d'une part, à la partie supérieure de celle-ci, et d'autre part, dans l'ouverture de la seconde tubulure

latérale ; les deux autres tubulures latérales situées du côté de la source lumineuse étaient hermétiquement fermées. Le liquide ne remplissait pas tout le tube : il s'élevait seulement au-dessus de la partie visible des glaces, de manière à permettre tous les phénomènes de dilatation du liquide et de la vapeur.

Les premières mesures ont porté sur le sulfure de carbone du commerce, qui, malgré sa limpidité apparente, présente une absorption considérable et telle que la première image réfléchie (trois passages) conservait seule un éclat suffisant pour des déterminations très précises.

Nous avons alors purifié nous-mêmes plusieurs fois et avec grand soin les 30 litres de sulfure de carbone dont nous avions besoin. La purification était obtenue en mélangeant pendant plusieurs jours le sulfure avec un peu de sublimé corrosif, puis en le distillant en présence d'une petite quantité de matière grasse pour retenir les dernières parties de la matière fétide qui communique au liquide son odeur et son pouvoir absorbant. Le sulfure de carbone ainsi purifié présente une odeur éthérée et offre une limpidité telle, que dans l'instrument on peut distinguer autant d'images réfléchies que si l'on opérait avec un gaz.

Malheureusement, à mesure que l'on s'attache à étudier les rayons lumineux, après un nombre de passages de plus en plus grand au travers du tube, le système devient de plus en plus sensible aux moindres variations de température et aux moindres mouvements. En entourant le tube d'une sorte de matelas épais de ouate, nous sommes parvenu à maintenir le tube suffisamment à l'abri des influences extérieures pour voir avec beaucoup de netteté les quatre premières images réfléchies, mais ce résultat n'a pu être obtenu tout d'abord.

Nous avons commencé nos recherches dans un pavillon isolé, bâti en pierre, et qui est désigné au Musée d'Histoire

naturelle sous le nom de *Poste de la porte de Constantine*. Puis nous nous sommes transporté ensuite dans une pièce du Cabinet actuel de Physique (maison Cuvier), sorte de sous-sol où la température est à peu près constante. C'est seulement dans ces conditions de température constante, et au bout de plusieurs jours après l'introduction du sulfure de carbone purifié pour la troisième fois, que nous avons réussi à voir nettement toutes les images réfléchies que donne le système optique.

Cependant le moindre mouvement du liquide a une telle influence sur la netteté des images qui correspondent à un nombre de passages au travers du tube, supérieur à cinq, que les mesures faites en retournant l'appareil bout pour bout devenaient très difficiles avec la troisième image, malgré la netteté que l'on obtenait après plusieurs heures de repos; et comme la précision moindre des déterminations relatives à cette image (sept passages) n'était pas compensée par l'augmentation de l'effet observé, nous avons borné nos observations à l'étude de la première et de la seconde image, qui présentaient une netteté parfaite et permettaient des mesures d'une précision qui ne me parait pas avoir été dépassée dans les déterminations des phénomènes de polarisation rotatoire.

2° *Méthodes d'amplification.*

Dans les conditions expérimentales que nous venons de décrire, la rotation du plan de polarisation des rayons lumineux ne dépasse pas un demi-degré, et il était important d'amplifier le phénomène, soit pour essayer d'augmenter la précision des mesures, soit pour contrôler la valeur approximative des très petites rotations. Nous venons de voir quelles considérations limitaient dans nos expériences l'application de la méthode de multiplication de Faraday: il était donc nécessaire d'avoir recours à une autre méthode d'amplification.

On pouvait essayer de faire usage de piles de glaces amplificatrices, et dans cette intention j'avais fait construire deux piles de glaces, sur les données prescrites par M. Fizeau. Mais on a eu occasion de voir, dans le Mémoire cité plus haut (*Recherches sur la polarisation rotatoire magnétique dans les gaz*), que l'usage de cette méthode pour des mesures très délicates n'est pas exempt de divers inconvénients, lorsque la source lumineuse n'est pas rigoureusement monochromatique ou lorsque la nature des rayons lumineux émis par la source lumineuse vient à changer légèrement, de sorte que, tout en amplifiant le phénomène, on n'obtient pas une approximation plus grande dans les mesures.

J'ai pensé à mettre à profit les propriétés d'une lame cristalline mince demi-onde, pour les rayons lumineux étudiés ([1]). Comme on le verra plus loin, cette nouvelle méthode présente encore quelques-uns des inconvénients signalés pour les piles de glaces, mais à un degré beaucoup moindre, et son emploi très rapide et très facile offre un moyen précieux de contrôler les phénomènes très délicats que nous avions à mesurer.

Méthode d'amplification au moyen d'une lame demi-onde. — Lorsque des rayons lumineux monochromatiques, polarisés rectilignement, traversent une lame demi-onde, les rayons émergents sont, comme on le sait, polarisés rectilignement dans un plan qui, par rapport à l'axe de la lame cristalline, est symétrique du plan de polarisation des rayons incidents.

Cette propriété peut être mise à profit pour doubler et tripler les déplacements du plan de polarisation de la lumière.

([1]) *Sur une nouvelle méthode d'amplification des déplacements du plan de polarisation de la lumière* (*Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. XCIII, p. 143).

Dans l'expérience qui fait l'objet de ce Mémoire, on opère de la manière suivante :

On commence par fixer avec le plus grand soin, au moyen de l'analyseur, la position du plan de polarisation des rayons lumineux incidents, puis, en avant de l'analyseur, on interpose la lame *demi-onde*, que l'on fait tourner sur elle-même jusqu'à ce que le plan de polarisation des rayons incidents ne soit pas dévié, par leur passage au travers de cette lame. Dans cette position l'un des axes de la lame cristalline coïncide avec le plan de polarisation des rayons incidents et avec le plan principal de l'analyseur.

Ce premier réglage effectué, on retourne l'appareil bout pour bout, autour de son pivot, et l'on observe alors au travers de la lame cristalline une rotation égale et de sens contraire à celle qui s'est réellement produite. Sur le cercle divisé au centre duquel est monté l'analyseur, on fixe la position du plan de polarisation ainsi observé, puis on retire la lame *demi-onde*.

On reçoit alors sur l'analyseur les rayons lumineux polarisés dans la direction même qui leur a été donnée par l'expérience, et l'on détermine la nouvelle position du plan de polarisation sur le cercle divisé.

L'angle des deux plans de polarisation, symétriques par rapport à leur position initiale, est double de l'angle que l'on aurait observé directement sans faire usage de la lame *demi-onde*.

Dans cette seconde position on peut replacer la lame cristalline de façon qu'elle ne donne lieu à aucune nouvelle déviation du plan de polarisation, puis on retourne l'appareil, et on le ramène ainsi à sa première position.

Le plan de polarisation des rayons lumineux, au lieu de revenir à sa position initiale, est rejeté symétriquement de l'autre côté de l'axe de la lame *demi-onde*, et l'on peut obtenir encore une double mesure du déplacement étudié.

L'angle entre les positions extrêmes de l'analyseur dans les diverses opérations que nous venons d'indiquer est triple de celui qu'aurait donné une mesure directe.

Cette méthode peut être employée pour étudier toute espèce de déplacement du plan de polarisation de la lumière, par un phénomène quelconque, que l'on peut produire et faire cesser à volonté, ou dont on peut changer le sens.

Elle est particulièrement applicable au système de deux plans de polarisation formant entre eux un angle invariable, tels qu'on les obtient avec un polarimètre à pénombres, et notamment avec un nicol coupé. Les déterminations se font alors avec une grande précision. Lorsque l'on interpose la lame cristalline de manière à ne pas changer l'égalité de teinte des deux moitiés de l'image du polariseur, vue au travers de l'analyseur, l'axe de cette lame coïncide avec le plan bissecteur des deux plans du polariseur, et ces plans échangent symétriquement leur position par le passage au travers de la lame *demi-onde*. Tous les raisonnements que nous venons d'indiquer s'appliquent au plan bissecteur des deux plans de polarisation de la lumière incidente, et la méthode du polarimètre à pénombre peut être appliquée dans toute sa généralité.

Il importe de remarquer que la méthode ne donne pas par une seule lecture un multiple de l'angle à mesurer, mais que l'on doit faire quatre visées pour obtenir la double déviation, et six visées pour la déviation triple, alors que l'observation directe exige deux visées. Il convient donc d'établir que les mesures ainsi faites peuvent conduire à une approximation plus grande que les mesures directes, en supposant toujours que la source soit monochromatique, et que la lame cristalline établisse exactement une différence de phase d'une demi-onde entre les rayons ordinaires et extraordinaires auxquels elle donne naissance. Nous

examinerons du reste plus loin quelle est l'importance de cette condition, et comment, dans les expériences présentes, l'application de cette méthode a été limitée par le défaut d'homogénéité de la lumière.

Si l'on disposait chaque fois l'axe de la lame cristalline en coïncidence avec le plan bissecteur du polarimètre à pénombre et que cette opération ne donnât lieu à aucune erreur, les déviations à droite et à gauche de cette position seraient rigoureusement égales; si l'on suppose, d'autre part, que toutes les observations d'égalité de teinte comportent la même approximation, il devient évident que la même précision de mesure appliquée à des angles doubles ou triples diminue dans la même proportion les erreurs probables.

La précision de la méthode dépend donc de la perfection du réglage de la lame cristalline, dans chaque cas. Or il arrive que ce réglage comporte une sensibilité plus grande que celle des mesures ordinaires, et qu'un petit déplacement angulaire de la lame cristalline donne lieu à un changement de teinte plus grand que le même déplacement de l'analyseur, car à une petite rotation de l'axe de la lame correspond une variation double dans la position des plans de polarisation.

On peut se rendre compte de l'approximation des mesures de la manière suivante:

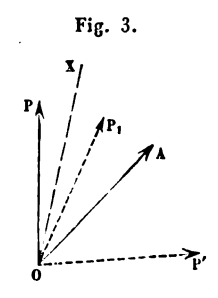
Soit $\pm \varepsilon$ l'erreur angulaire maximum que l'on puisse commettre par une observation d'égalité de teinte : une mesure ordinaire qui comporte deux visées pourrait être affectée au plus d'une erreur de 2ε.

Pour effectuer le réglage de la lame cristalline, on établit d'abord l'égalité de teinte, et il peut exister un écart $\pm \varepsilon$ entre le plan bissecteur du polariseur et le plan principal de l'analyseur.

Or, en plaçant la lame cristalline, on ne peut commettre entre la position de l'axe de la lame et celle du plan bis-

secteur du polariseur une erreur angulaire plus grande que ε. En effet, soient OP (*fig.* 3) la direction du plan bis-

Fig. 3.



secteur du polariseur, OA la position du plan principal de l'analyseur, et nous supposerons que l'on a $\overline{AOP} = \varepsilon$. Soit OX l'axe de la lame, on voit que OX devra toujours être dans l'angle AOP, car, s'il était en dehors de cet angle, la position OP_1 du plan de polarisation donnée par l'égalité de teinte au travers de la lame demi-onde, et symétrique de OP par rapport à OX, ferait avec OA, qui est fixe, un angle plus grand que ε, ce qui, par hypothèse, est impossible, l'observation de l'égalité de teinte ne permettant pas un tel écart.

Si cette seconde observation d'égalité de teinte était parfaite, OP_1 coïnciderait avec OA, et OX serait bissectrice de l'angle AOP : l'écart de OX et de OP ne serait donc plus que $\frac{\varepsilon}{2}$. Le cas le plus défavorable est celui où OP serait rejeté en OP' à une distance angulaire de OA égale à ε, OX coïnciderait alors avec OA, et l'erreur sur la position de l'axe de la lame serait ε. Généralement l'erreur est notablement plus petite, et il convient d'observer que dans nos mesures ε ne dépassait pas 1' d'angle. Lorsque les mesures étaient faites avec grand soin, on atteignait une précision encore plus grande.

Soit donc ε_0 l'erreur commise par le réglage. Ce ré-

glage effectué, on retourne l'appareil et l'on détermine la position du plan de polarisation dévié, mesure qui peut être affectée d'une erreur $\pm \varepsilon_1$, puis on enlève la lame et l'on fait une seconde observation qui comporte une erreur $\pm \varepsilon_2$. Soient 2ρ l'angle obtenu par cette expérience et R le déplacement angulaire réel du plan de polarisation; on a

$$2\rho = (R \pm \varepsilon_0) \pm \varepsilon_1 + R \pm \varepsilon_2 = 2R \pm \varepsilon_0 \pm \varepsilon_1 \pm \varepsilon_2$$

ou

$$\rho = R \frac{\pm \varepsilon_0 \pm \varepsilon_1 \pm \varepsilon_2}{2}.$$

Si l'on avait fait l'observation sans la lame demi-onde, on aurait eu

$$\rho' = R \pm \varepsilon_0 \pm \varepsilon_2.$$

En appelant ε la plus grande de toutes les erreurs et en supposant que toutes les erreurs s'ajoutent, on voit que l'erreur de la détermination déduite de la double mesure est au plus égale à $\frac{3\varepsilon}{2}$, tandis que l'erreur de l'observation directe est seulement moindre que 2ε. On voit donc que l'erreur possible est réduite aux $\frac{3}{4}$ de sa valeur.

Le même raisonnement appliqué à l'angle triple montre que l'on augmente encore la précision du résultat. En effet, en plaçant la lame dans la seconde position, l'erreur est plus petite que $\pm \varepsilon_2$ et, en revenant à la position initiale, on peut commettre sur la nouvelle position du plan de polarisation une erreur $\pm \varepsilon_3$, de sorte qu'en désignant par 3ρ l'angle des positions extrêmes donné par l'expérience, on a

$$3\rho_1 = 3R \pm \varepsilon_0 \pm \varepsilon_1 \pm \varepsilon_2 \pm \varepsilon_3 \quad \text{ou} \quad \rho_1 < R \pm \frac{4\varepsilon}{3}.$$

Comme l'erreur de l'observation directe peut atteindre 2ε, on voit que l'erreur possible est réduite aux $\frac{2}{3}$ de sa valeur.

Nous avons donné les détails qui précèdent sur cette méthode d'amplification, parce que dans diverses expériences de Physique on peut réaliser avec une assez grande perfection les conditions qui rendent son emploi très précis ; mais, pour profiter de la méthode, il est nécessaire de l'appliquer à toutes les déterminations, ce qui est parfois très facile, lorsque l'on étudie un phénomène que l'on peut faire cesser ou renverser à volonté.

Mais tel n'était pas le cas de l'expérience qui fait l'objet du présent Mémoire : bien que l'appareil fût très facilement mobile sur son pivot, le retournement du tube était une opération qui exigeait de grandes précautions, et les petits mouvements du liquide dans le tube troublaient les mesures, de sorte qu'il était nécessaire d'attendre dans chaque position du tube que le liquide fût parfaitement en repos. Cette condition empêchait de multiplier les retournements, et l'on opérait en faisant un très grand nombre de déterminations de la même direction du plan de polarisation dans chaque position de l'appareil. Cette multiplicité de mesures augmentait beaucoup la précision des résultats ; mais, dans l'application de la méthode d'amplification dont nous parlons, le mode d'opérer avait l'inconvénient de faire prédominer, sur toutes les mesures faites au travers de la lame cristalline, l'erreur unique commise dans le réglage de cette lame, erreur qui pouvait être supérieure à celle de la moyenne des nombreuses déterminations directes, de telle sorte que la méthode d'amplification donnait un contrôle très précieux des résultats obtenus, mais ne nous a pas conduit à une approximation plus grande que les nombreuses mesures directes. Pour bénéficier de la méthode, il eût fallu pouvoir retourner le tube après chaque visée, et dans ce cas, pour un même nombre d'observations, on aurait réduit l'erreur probable aux $\frac{2}{3}$ de sa valeur.

La cause d'erreur la plus grave, mais dont on peut

tenir compte avec une assez grande précision, est relative à la différence de phase qu'établit la lame cristalline entre les rayons ordinaires et extraordinaires auxquels elle donne naissance, lorsque la couleur de la lumière étudiée vient à changer. Pour donner un exemple de l'influence de cette variation et de la grandeur de la correction, nous allons appliquer les calculs à la lame cristalline qui a été construite pour notre appareil.

On verra plus loin que les premières déterminations avaient été faites en remplissant le tube de sulfure de carbone du commerce, notablement impur, et colorant fortement la lumière en rouge orangé, après trois passages au travers de l'appareil. La longueur d'onde de la lumière étudiée dans ces conditions était environ 0,000636, et la lame cristalline avait été choisie de façon à être demi-onde pour ces rayons. En plaçant cette lame entre deux nicols et étudiant la lumière qui la traverse au moyen d'un spectroscope, on peut, en tournant l'un des nicols, faire naître dans le spectre une bande noire qui correspond aux rayons qui restent polarisés rectilignement après leur passage au travers de la lame, et qui peuvent être éteints par le second prisme de Nicol. En employant la lumière solaire, le phénomène est d'une grande netteté, et l'on reconnaît que la longueur d'onde moyenne de la bande noire ainsi manifestée est 0,000648. La lame est donc *demi-onde* pour les rayons ayant la longueur d'onde que nous venons d'indiquer, et lorsque l'on étudie au travers de la lame d'autres rayons, tels que les rayons jaunes, ayant la longueur d'onde de la raie D du spectre solaire, ces rayons sortent de la lame polarisée elliptiquement. L'ellipse, il est vrai, est très allongée pour les rayons que nous considérons, mais l'analyseur permet seulement d'étudier les déplacements du grand axe de cette ellipse, au lieu d'étudier les déplacements des positions symétriques du plan de polarisation du polariseur, par rapport à l'axe de la lame.

En réalité, chaque moitié de l'image du polariseur correspond à deux ellipses symétriques, et par l'observation de l'égalité de teinte l'analyseur détermine la position de la bissectrice des deux grands axes de ces ellipses. Nous ferons les calculs pour une des moitiés de l'image; le calcul étant identique pour l'autre moitié, il s'applique également au déplacement de la bissectrice des deux axes.

Comme nous venons de le dire, on observe le déplacement du grand axe d'une ellipse, et il reste à voir quelle relation existe entre ce déplacement et celui du plan de la vibration lumineuse qui lui donne naissance. Prenons pour axes de coordonnées les axes de la lame cristalline et désignons par α l'angle de la vibration lumineuse incidente avec l'un de ces axes que nous prendrons pour axe des x. Soit φ la différence de phase des vibrations lumineuses suivant les axes, au sortir de la lame; l'équation du mouvement vibratoire résultant est, comme on le sait,

$$\frac{x^2}{\cos^2\alpha} + \frac{y^2}{\sin^2\alpha} - \frac{2xy\cos 2\pi\varphi}{\sin\alpha\cos\alpha} = \sin^2 2\pi\varphi$$

et représente une ellipse d'autant plus allongée que φ est plus voisin de $\frac{1}{2}$; pour $\varphi = \frac{1}{2}$, on a une droite symétrique de la vibration incidente par rapport aux axes de coordonnées.

Soient β l'angle que fait le grand axe de l'ellipse avec l'axe des x; on établit très simplement que cet angle β est donné par l'expression

$$\text{tang}\, 2\beta = \text{tang}\, 2\alpha \cos 2\pi\varphi$$

qui, pour $\varphi = \frac{1}{2}$, donne

$$\beta = -\alpha.$$

Si α est très petit et si φ diffère peu de $\frac{1}{2}$, on calculera les petites variations de β par l'expression

$$d\beta = d\alpha \cos 2\pi\varphi.$$

On a du reste plus exactement

$$d\beta = d\alpha \frac{\cos 2\pi\varphi}{1 - \sin^2 2\alpha \sin^2 \pi\varphi},$$

qui permet de calculer les petites variations de β comparées aux petites variations de α, si cet angle a une valeur un peu notable.

Or, dans nos expériences, les deux plans principaux des deux moitiés du polariseur font un angle d'environ 5°. Comme on dispose l'axe de la lame en coïncidence avec le plan bissecteur de ces deux plans de polarisation, on a environ

$$\alpha = 2°30'.$$

On a vu que la lame était demi-onde pour les rayons dont la longueur d'onde était 0,000648.

Soient e l'épaisseur de la lame, n_1 et n'_1 les indices ordinaire et extraordinaire de ces rayons ; on a

$$\varphi_1 = \frac{e(n_1 - n'_1)}{0,0006480} = \frac{1}{2},$$

et pour les rayons jaunes D, dont la longueur d'onde moyenne est 0,0005892, on a

$$\varphi_D = \frac{e(n_D - n'_D)}{0,0005892}.$$

Comme, pour une même substance, $(n - n')$ est un nombre qui varie très peu, on peut supposer approximativement

$$n_1 - n'_1 = n_D - n'_D,$$

et l'on obtient, comme valeur approchée de φ_D,

$$\varphi_D = \frac{1}{2} \frac{0,0006480}{0,0005892} = 0,550 ;$$

on déduit de cette valeur

$$2\pi\varphi = 198°, \quad \cos 2\pi\varphi = -0,9510, \quad \sin 2\pi\varphi = -0,3090,$$

et finalement

$$d\beta = - d\alpha \frac{0,9510}{0,99928} = - d\alpha . 0,9517.$$

Si l'on applique cette correction à la mesure déduite de l'observation triple, comme cette correction ne porte que sur les déviations de part et d'autre des deux positions réelles du plan de polarisation, le rapport entre l'angle observé et celui que l'on devrait trouver est

$$\frac{1 + 2 \times 0,9517}{3} = 0,9678.$$

Telle est la correction qu'il faudrait faire subir aux mesures faites au moyen de la lame cristalline de notre appareil, avec la lumière jaune D. On verra qu'elle est notablement plus grande que les erreurs commises sur les déterminations directes sans le concours de cette méthode. Aussi avons-nous préféré, pour les résultats très précis que nous donnons plus loin, nous en tenir aux mesures directes sans faire intervenir les séries faites avec la lame et qui comportent parfois une correction moins certaine.

Mais ces considérations sont toutes particulières aux déterminations présentes, et la méthode que nous venons de développer ne nous en a pas moins été d'un précieux concours pour les très petites déviations; elle peut s'appliquer avec une très grande précision à d'autres observations, et nous avons cru devoir donner à cet exposé le développement qui précède.

Comme exemple, nous citerons le détail d'une des séries faites au commencement de ces recherches avec du sulfure de carbone impur qui laissait arriver à l'œil des rayons orangés pour lesquels la lame était très sensiblement *demi-onde*. La concordance entre les résultats obtenus est très grande.

Les nombres correspondent à trois passages au travers

de l'appareil. La longueur d'onde moyenne de la lumière était 0,000634, et la température 24°.

Direction vers laquelle vise l'observateur.	Avec la lame demi-onde disposée à l'observation précédente.	Sans la lame demi-onde.	Différences totales.	Différences réduites.
	° ′	° ′	′	′
Vers le Sud magnétique...	»	6.35,90	»	»
Vers le Nord magnétique..	6.22,0	6.49,90	27,90	13,95
Vers le Sud magnétique..	7. 4,07	6.36,25	27,82	13,91
Différences	42,07	13,83	42,07	14,01

Les nombres qui figurent dans la dernière colonne, comparés au nombre 13′,83 obtenu par l'observation directe, montrent quelle est la précision des mesures et avec quelle perfection peut s'appliquer la méthode d'amplification. Chacun des nombres des deux premières colonnes est la moyenne de plusieurs déterminations.

CHAPITRE II.

CORRECTIONS DIVERSES. — DÉTERMINATION DE L'INTENSITÉ MAGNÉTIQUE.

Les corrections qu'il est nécessaire de faire subir aux mesures directes sont relatives à trois ordres de phénomènes :

1° Les variations de température ;

2° Les variations dans la longueur d'onde des rayons lumineux qui arrivent à l'œil de l'observateur ;

3° Les variations de l'intensité magnétique à laquelle est soumis l'appareil, dans les différents emplacements où l'expérience a été faite.

Les mesures définitives ont été corrigées de ces diverses variations et rapportées à la température de 0° C., à la longueur d'onde des rayons jaunes D de la soude, et à l'intensité moyenne de la composante horizontale du magnétisme terrestre à Paris au moment de l'observation.

1° *Correction de la température.*

On sait que le pouvoir rotatoire magnétique du sulfure de carbone diminue un peu plus vite que la densité du liquide, lorsque la température augmente. Nous avons adopté dans ce travail la formule donnée par M. Bichat, formule qui dans plusieurs circonstances nous a paru s'écarter peu du phénomène réel. En prenant pour unité le pouvoir rotatoire magnétique du sulfure de carbone à 0°, la rotation magnétique à la température t serait donnée par l'expression

$$1 - 0,00104t - 0,000014t^2.$$

La valeur de cette correction figure pour chaque série dans l'une des colonnes du tableau résumé qui est donné plus loin. Nous ferons observer ici que les déterminations peuvent se diviser en deux groupes : le premier qui a été fait l'été, à la température de 24°, le second qui correspond à des observations faites en hiver et au printemps, dans une pièce où la température était à peu près invariablement 12°.

2° *Variations de la longueur d'onde des rayons lumineux étudiés.*

Les variations dans la couleur des rayons lumineux qui arrivaient à l'œil de l'observateur dépendaient de plusieurs causes : la variation dans l'éclat de la source lumineuse, l'absorption par le liquide du tube, l'altération des miroirs.

On a eu occasion de dire plus haut comment on avait obtenu une fixité très grande dans l'éclat de la source en réglant le courant d'oxygène du chalumeau au moyen d'un régulateur Cavallié-Coll et de manomètres destinés à opérer toujours avec la même pression dans les courants gazeux.

L'absorption par les liquides est une cause d'erreur à

laquelle il est moins facile de remédier. Au début de ces recherches on a opéré avec de l'eau qui colorait fortement la seconde image réfléchie en vert, puis avec du sulfure de carbone impur qui permettait à peine l'observation après trois passages, et ne laissait passer que de la lumière orangée. En purifiant avec grand soin le sulfure de carbone, on a un liquide très limpide, mais qui s'altère rapidement sous l'influence de la lumière et colore en jaune rougeâtre les images qui correspondent à des nombres de passages de plus en plus grands. En outre, les miroirs argentés s'altèrent : ces diverses causes diminuent la réfrangibilité des rayons étudiés, et font que les diverses déterminations avec les diverses images réfléchies ne sont pas directement comparables entre elles.

On a éliminé toutes ces causes d'erreur en mesurant dans chaque série la rotation magnétique qu'éprouvent les rayons qui arrivent à l'œil lorsque l'appareil est soumis à une influence électromagnétique bien déterminée, et en comparant cette rotation à celle qu'éprouve le plan de polarisation des rayons jaunes de la soude dans les mêmes conditions. On avait disposé à cet effet, au centre du tube, l'une des grosses bobines électromagnétiques qui nous avaient servi pour l'étude des gaz ([1]), et l'on faisait passer à volonté dans cette bobine le courant d'un élément à acide nitrique, courant dont on déterminait chaque fois l'intensité à l'aide d'une boussole des sinus.

On mesurait donc ainsi la rotation magnétique du plan de polarisation des rayons étudiés et, à la fin de chaque série, on remplaçait le chalumeau oxyhydrique par un brûleur à chlorure de sodium qui donnait une lumière suffisamment intense pour obtenir des mesures sur des rayons ayant traversé trois fois la colonne liquide; on déterminait ainsi directement le nombre par lequel il fal-

([1]) *Annales de Chimie et de Physique*, 5e série, t. XXI, p. 289.

lait multiplier les résultats obtenus, pour les ramener à ceux que l'on aurait observés avec la lumière jaune D.

Il convient de dire que, dans la plupart des mesures définitives que nous donnons ci-après, la correction n'a pas différé d'une manière sensible de l'unité, c'est-à-dire que les rayons qui arrivaient à l'œil étaient extrêmement voisins de ceux que fournit la flamme du sodium.

Divers inconvénients n'avaient, du reste, pas permis d'utiliser le brûleur à sodium pour les mesures directes sous l'influence magnétique terrestre.

Le point lumineux du chalumeau, avec les précautions indiquées, conservait une fixité très grande. Pour s'assurer si la position du plan de polarisation du polariseur restait invariable pendant le cours d'une même série, on ramenait toujours l'appareil à sa position initiale, et l'on devait retrouver la même position du plan de polarisation. S'il y avait une petite différence, on en tenait compte dans les comparaisons, mais généralement cette différence ne portait que sur une petite fraction de minute d'angle.

3° *Variation de l'intensité magnétique.*

L'une des corrections les plus importantes a été la détermination de l'intensité magnétique à laquelle était soumis le tube, intensité qui différait notablement de celle de la composante horizontale du magnétisme terrestre à Paris, et qui variait non seulement d'un bâtiment à un autre, mais encore aux différents points d'une même pièce.

A ce point de vue les observations doivent être divisées en deux groupes :

Le premier est relatif à des observations faites pendant l'été, dans un pavillon isolé bâti en pierre, et qui est désigné au Musée d'Histoire naturelle sous le nom de *Poste de la porte de Constantine*. Dans un coin du pavillon, à plusieurs mètres du tube, il y avait un petit gazomètre en tôle, dont l'usage était indispensable.

Du reste, à l'exception des grilles de clôture du Muséum, situées à une vingtaine de mètres du tube, il n'y avait à proximité de l'appareil aucune masse de fer importante.

On a comparé avec grand soin le temps des oscillations d'un même barreau aimanté oscillant librement, soit en plein air, en divers endroits du Muséum où toute cause perturbatrice paraissait négligeable, soit au-dessus du pivot de l'appareil à l'intérieur du pavillon.

Deux séries très concordantes faites au moment des observations optiques ont montré que l'intensité magnétique au-dessus du pivot de l'appareil était très sensiblement 0,988 de l'intensité horizontale du magnétisme terrestre, en plein air, loin de toute masse de fer. Une série faite six mois plus tard avec une aiguille aimantée spéciale pour ces sortes d'observations, et fabriquée par Gambey, a donné le même nombre 0,988, mais on a négligé de vérifier si l'intensité magnétique était la même en tous les points du tube, dans la direction parallèle à l'aiguille de déclinaison. Cette omission a été réparée dans le second groupe d'observations dont nous allons parler :

Au commencement de novembre 1881, l'appareil a été transporté dans une pièce en sous-sol du Cabinet de Physique du Muséum, que l'on a appropriée de manière à permettre le mouvement de rotation du système. Dans cette pièce la température était à peu près constante, et l'on a successivement réalisé les modifications et les perfectionnements que les premières séries d'expériences avaient montrés nécessaires, et qui ont été décrits plus haut.

Dans cette pièce, comme l'ont du reste immédiatement montré les mesures optiques, l'intensité magnétique était notablement différente de l'intensité magnétique horizontale de la Terre loin de toute cause perturbatrice.

Nous n'avons même pas tardé à observer que cette intensité magnétique variait aux divers points de la pièce,

et, pour pouvoir effectuer les comparaisons avec plus de précision, nous avons enlevé le tube de dessus la charpente de l'appareil. Nous avons pu alors disposer l'appareil dans la direction où se font les observations, et déterminer avec une grande précision l'intensité magnétique qui correspondait à divers points de l'axe du tube. Nous avons fait usage, pour ces comparaisons, d'une petite aiguille des intensités, construite autrefois par Gambey, et dont nous avions très exactement le temps des petites oscillations en visant l'aiguille avec un microscope et en tenant compte des variations de température.

En faisant osciller cette aiguille en divers points du tube, on trouve des nombres différents.

On a ainsi obtenu les résultats suivants :

	Temps de 25 oscillations.	Intensités magnétiques relatives.
A l'extrémité du tube..........	87^s,52	1,0777
Au quart de sa longueur.......	89,97	1,0198
Au milieu, au-dessus du pivot...	90,86	1,0000
Aux trois quarts de sa longueur..	91,67	0,9812
A l'extrémité opposée du tube...	92,66	0,9615

En traçant la courbe des intensités le long de l'axe du tube et calculant l'aire moyenne de cette courbe, on trouve que l'intensité magnétique totale à laquelle est soumis l'appareil équivaut à celle d'un champ magnétique uniforme dont l'intensité serait 1,0051 de celle que l'on observe au-dessus du pivot de l'appareil.

Cette intensité a, d'une part, été comparée avec grand soin à celle que l'on observe en plein air et, d'autre part, a été mesurée en valeur absolue.

En faisant osciller la petite aiguille de Gambey, dont nous avons parlé, successivement au-dessus du pivot de l'appareil et en plein air, en un point où toute perturbation

de la part des objets environnants a paru négligeable, on a trouvé, toutes corrections faites, que le rapport des intensités au-dessus de l'appareil et en plein air était environ 1,0501; l'intensité de la composante horizontale du magnétisme terrestre à Paris étant maintenant environ 0,193 en unités C.G.S., on a, pour l'intensité magnétique cherchée,

$$0,193 \times 1,0501 = 0,20267.$$

On a, du reste, déterminé directement par la méthode de Gauss la valeur absolue de l'intensité magnétique en ce même point, au-dessus du pivot de l'appareil, et l'on a trouvé comme moyenne de deux séries le nombre

$$0,20284,$$

qui diffère du nombre précédent d'une quantité plus petite que les erreurs d'observation sur le phénomène que nous étudions.

Les effets magnétiques observés avec l'appareil dans la seconde série de mesures sont donc les mêmes que ceux auxquels donnerait naissance un champ magnétique uniforme dont l'intensité absolue en unités C.G.S. serait

$$0,2027 \times 1,0051 = 0,2037.$$

CHAPITRE III.

MESURES EXPÉRIMENTALES.

Nous avons résumé, dans le Tableau qui suit, les résultats des moyennes de chacune des séries d'observations. Les nombres présentent entre eux une concordance remarquable.

Nous avons déjà eu l'occasion de dire que le vernier du cercle divisé donnait la minute d'angle, mais que l'on pouvait estimer les fractions de minute à 0′,2 environ.

La précision des pointés était telle que l'on amenait

souvent plusieurs fois de suite les mêmes traits du vernier à comprendre les mêmes traits de la division du cercle, et les plus grands écarts ne portaient pas sur plus d'une minute d'angle, à moins que le réglage fût mauvais, ou qu'il survînt une perturbation accidentelle. Dans ce cas, les observations étaient discutées séparément ou rejetées.

Afin d'éliminer l'influence perturbatrice d'une irrégularité possible dans la division du cercle, on a déplacé plusieurs fois le plan de polarisation de l'analyseur par rapport au zéro de l'alidade, et l'on a ainsi fait concourir aux déterminations des portions différentes de la division. Pour des déviations angulaires aussi faibles, les imperfections de la division du cercle auraient pu introduire des erreurs de l'ordre des erreurs d'expérience; mais, en opérant comme il vient d'être dit, on a reconnu que les erreurs provenant de ce fait devaient être très petites; du reste, en prenant la moyenne des déterminations faites aux diverses portions de la division du cercle, on élimine à peu près complètement leur influence.

Les nombres sont donnés avec les centièmes de minute, tels qu'ils résultent du calcul des moyennes; mais on ne doit attacher à ce dernier chiffre d'autre importance que d'indiquer dans quel sens le nombre trouvé s'écarte de la valeur moyenne.

Les observations sont divisées en deux groupes, comme il a été dit plus haut. Les nombres des Tableaux qui suivent ne sont pas corrigés de l'influence magnétique locale; les nombres d'un même groupe sont donc seuls comparables entre eux. Pour les raisons qui ont été exposées, nous pensons que les résultats qui se déduisent du second groupe offrent une garantie de précision plus grande que les premiers, et cela en raison de la perfection plus grande avec laquelle les conditions magnétiques des expériences ont été déterminées.

Observations faites au Muséum d'Histoire naturelle de Paris et relatives au sulfure de carbone.

DATES.	SÉRIES.	L'OBSERVATEUR VISE		ROTATION du plan de polarisation	TEMPÉRATURE.	CORRECTION		ROTATION ramenée à la température de 0° et rapportée aux rayons jaunes D	
		vers le N. magnétique.	vers le S. magnétique.			de la température	de la réfrangibilité de la lumière.	à plusieurs passages.	à un seul passage.
GROUPE I.									
MESURES FAITES AU PAVILLON DIT « POSTE DE LA PORTE DE CONSTANTINE ».									
6 août 1881		6°.49',90	6°.36',07	13',83	24°	1,0342	1,183	16',91	5',66
Moyenne en tenant compte des observations faites par la méthode de multiplication précédemment indiquée				13,90	24	1,0342	1,183	17,00	
7 août 1881	1re	6.53,20	6.38,86	14,34	24	1,0342	1,146	17,00	
»	2e	5. 8,70	4.54,35	14,35	24	1,0342	1,146	17,00	
GROUPE II.									
MESURES FAITES DANS UNE PIÈCE DU CABINET DE PHYSIQUE (MAISON CUVIER).									
Observations relatives à la première image réfléchie (3 passages).									
14 décembre 1881	1re	10.20, 0	10. 1, 5	18,50	7	1,0079	1,000	18,64	6,21
»	2e	10.19,30	10. 0,75	18,55	7	1,0079	»	18,69	6,23
15 avril 1882	»	40.55,08	40.36,55	18,53	12,20	1,0148	»	18,80	6,27
16 avril 1882	1re	40.53,03	40.34,66	18,37	11,10	1,0132	»	18,61	6,20
»	2e	40.52,88	40.34,70	18,18	11,30	1,0135	»	18,42	6,14
»	3e	40.55,45	40.37,10	18,35	11,85	1,0143	»	18,61	6,20
19 avril 1882	»	40.50, 0	40.31, 5	18,50	12,10	1,0147	»	18,77	6,26
Observations relatives à la deuxième image réfléchie (5 passages).									
18 avril 1882	1re	40.54,88	40.24,86	30,02	11,70	1,0141	1,015	30,89	6,18
19 avril 1882	1re	40.55,70	40.25,50	30,20	11,80	1,0142	1,004	30,74	6,15
»	2e	40.58,60	40.28,50	30,10	12,10	1,0147	1,000	30,54	6,11
6 mai 1882	»	41. 4,50	40.35	29,50	13,70	1,0171	1,026	30,78	6,15

Pendant ces observations, il s'est présenté une circonstance d'un intérêt particulier : le 16 et le 17, une perturbation magnétique très importante s'est fait sentir. Le hasard a voulu que les déterminations aient été faites ces jours-là aux heures de calme, où par conséquent la composante horizontale du magnétisme terrestre avait sa valeur normale.

Cependant les déterminations faites le 16 avril, entre 3^h et 6^h du soir, ont présenté des irrégularités dont on a trouvé ultérieurement l'explication dans la manifestation de l'orage magnétique qui a commencé à ce moment, pour se terminer le matin du 18 avril. La troisième série du 16 avril pourrait donc être seule affectée de cette perturbation, et une discussion convenable des nombres obtenus a conduit à un nombre qui concorde entièrement avec ceux que donnent les autres séries.

Les mesures renfermées dans le Tableau qui précède n'ont donc pas été affectées de la perturbation magnétique dont nous venons de parler. Les 18 et 19 avril ont été des jours calmes, et l'orage magnétique a manifesté sa dernière secousse le 20, jour où nous n'avons pas fait d'observations.

Il est néanmoins intéressant d'observer que le phénomène est mesuré avec assez de précision pour manifester les perturbations qui affectent le magnétisme terrestre.

Nous discuterons principalement les résultats qui se déduisent du groupe II du Tableau précédent.

On reconnaît d'abord que les nombres déduits de l'observation des rayons lumineux, ayant traversé trois fois l'appareil, conduisent, pour la rotation qui correspondrait à un seul passage au travers du tube, au nombre moyen de 6′, 216.

Les mesures faites avec les rayons lumineux qui ont traversé cinq fois le tube conduisent au nombre moyen 6′, 147. Cette divergence de 0′, 069 paraît due à des inexac-

titudes dans les corrections, et tient peut-être à ce que la teinte des images n'était pas rigoureusement la même, la seconde image réfléchie étant constamment plus rougeâtre que la première. Les comparaisons entre la rotation magnétique des rayons lumineux étudiés et la rotation correspondante du plan de polarisation des rayons jaunes D étaient très difficiles à faire avec toute la précision que nous espérions obtenir. Par le fait de la rotation inégale des plans de polarisation des rayons de diverses longueurs d'onde, les images se colorent légèrement, malgré la précaution que l'on avait de maintenir les rotations dans des limites très restreintes, voisines de celles auxquelles conduit l'expérience qui fait l'objet de ce travail.

Cette coloration différente des deux moitiés de l'image du polariseur trouble légèrement les observations. Nous avons admis que les rayons lumineux, après trois passages au travers du tube, pouvaient être confondus avec les rayons jaunes D, alors qu'ils étaient constamment un peu plus réfrangibles, mais d'une quantité qui conduisait à une correction que nous avons jugée de l'ordre des erreurs d'expérience.

De même, pour les mesures faites avec les rayons ayant traversé cinq fois l'appareil, les nombres devraient être plus précis; mais, dans la comparaison avec la lumière jaune, les images se colorent plus que pour la première image, et l'incertitude, bien que très faible, sur la précision des comparaisons fait perdre une partie du bénéfice de l'amplification du phénomène. L'écart de 0',069, qui indique nettement l'existence de ces causes d'erreur, paraît donc la limite de la précision des mesures présentes, et, en adoptant la moyenne des deux nombres trouvés, c'est-à-dire

$$6',18, \quad \pm 0',035,$$

on peut espérer ne pas s'écarter du nombre réel de plus

de $0',035$, c'est-à-dire de

$$0,0056 \text{ de la valeur cherchée}$$

Le nombre $6',18$ auquel nous venons de nous arrêter est relatif à la double rotation que subissent les rayons lumineux pour un passage au travers de l'appareil, lorsqu'on retourne celui-ci dans un champ magnétique dont l'intensité est $0,2037$ environ.

La rotation simple due à l'influence du même champ magnétique dans les mêmes conditions est donc $3',09$.

La longueur du tube est $3^m,270$ entre les glaces. A la rotation du sulfure de carbone, on peut ajouter celle qui est produite par les glaces; celles-ci ont chacune une épaisseur de $0^m,005$ environ, soit à chaque passage une épaisseur totale de $0^m,01$ de glace de Saint-Gobain.

Or le rapport du pouvoir rotatoire magnétique de la substance des glaces à celui du sulfure de carbone a été trouvé de $0,48$ pour les rayons jaunes. L'effet est donc le même que celui auquel donnerait lieu une épaisseur de $0^m,005$ de sulfure de carbone ajouté à la longueur du tube, de sorte que les nombres rapportés plus haut correspondent à une colonne de sulfure de carbone de $3^m,275$.

1^m de sulfure de carbone aurait donné une rotation simple de $0',9435$, et $0^m,01$ une rotation de $0',009435$.

Dans un champ magnétique égal à l'unité (C.G.S.), on aurait, pour la rotation r du plan de polarisation des rayons jaunes D, au travers du sulfure de carbone à $0°$, entre deux points distants de l'unité,

$$r = \frac{0',009435}{0,2037} = 0',0463.$$

La précision de la mesure optique est environ $0,0056$, comme on l'a vu plus haut; la précision de la détermination de l'intensité du champ magnétique paraît supérieure à $\frac{1}{100}$, soit $0,005$. En admettant que les erreurs s'ajoutent,

on voit que le nombre donné plus haut peut être regardé comme exact à $\frac{1}{100}$ près de sa valeur.

On a donc

$$r = 0', 0463 \pm 0', 0004.$$

Si l'on admet que, dans les expériences faites au *Poste de la porte de Constantine* (groupe I du Tableau précédent), le champ magnétique était uniforme et avait la même intensité qu'au-dessus du pivot de l'appareil, l'intensité magnétique serait

$$0,193 \times 0,988 = 0,19068,$$

et la rotation que l'on déduirait du nombre 5',66 trouvé plus haut serait

$$r_1 = 0',0454.$$

Mais on a vu que l'on ne pouvait généralement pas compter sur l'uniformité du champ magnétique dans une pièce, surtout si elle contient quelques masses de fer, et l'on ne doit considérer les déterminations du groupe I que comme un contrôle de celles du groupe II, dans des conditions de température et d'influence magnétique différentes.

Des autres séries de contrôle, dont nous rapportons seulement le résultat, ont été faites en emplissant le tube d'eau distillée. Cette détermination a été faite pour essayer la précision de l'expérience, dans les conditions magnétiques des séries du groupe I.

On apercevait nettement la deuxième image réfléchie cinq passages) fortement colorée en vert. La double rotation obtenue en retournant l'appareil était de 10',2. La température était de 30°, 5.

En appliquant à ce nombre les corrections de température et de réfrangibilité de la lumière, on déduit un nombre qui est en parfaite concordance avec celui que l'on obtient en multipliant l'effet produit sur le sulfure de carbone

par le rapport des pouvoirs rotatoires magnétiques des deux liquides.

En terminant, nous rappellerons que M. Gordon [1] a été conduit à calculer le nombre qui fait l'objet du présent travail, nombre qu'il déduit de la mesure de rotations magnétiques dans un champ magnétique dont il essayait de déterminer l'intensité en unités absolues.

Les rotations magnétiques obtenues étaient considérables, mais cependant la précision des mesures optiques n'a pas été supérieure à celle des déterminations citées plus haut. Quant à la détermination de l'intensité du champ magnétique, elle dépendait d'un grand nombre d'éléments dont la mesure comporte des erreurs distinctes pour chacun, et qui ne permettait plus de compter sur la même approximation qu'en soumettant les corps à l'influence magnétique de la Terre. Le nombre $3,0476 \times 10^{-5}$, auquel arrive M. Gordon, est relatif à la double rotation de la raie verte du thallium, et est exprimé en longueur d'arc. Cette rotation correspond à une rotation simple de $0',05238$ et, pour les rayons jaunes D, à la rotation de $0',04267$.

La correction de la température n'est pas faite ; les conditions de température sont même imparfaitement définies et M. Gordon pense que la température était à peu près de 55° Fahrenheit, soit 12° C.

En faisant la correction de la température, on trouve pour la rotation cherchée $0',0433$, qui diffère de 6 pour 100 du nombre que nous donnons plus haut.

CONCLUSION.

En résumé, il résulte de ce travail que l'influence magnétique terrestre fait tourner de $0',9435$ le plan de pola-

---

(1) *Phil. Trans.*, 1877, Part I, p. 7.

risation des rayons lumineux jaunes D, lorsqu'ils traversent une colonne de sulfure de carbone de 1^m, à la température de 0° C., et qu'entre deux points distants de $0^m,01$, dans un champ magnétique uniforme égal à l'unité (C.G.S.), la rotation magnétique des mêmes rayons lumineux au travers du sulfure de carbone à 0° C. est

$$r = 0',0463 \pm 0,0004.$$

Ce nombre permet de mesurer par une détermination optique l'intensité d'un champ magnétique quelconque à $\frac{1}{100}$ près de sa valeur.

Il importe d'observer que la mesure des rotations magnétiques du plan de polarisation de la lumière comporte par elle-même une précision très voisine de celle dont on peut généralement répondre dans les déterminations de la valeur absolue de la composante horizontale du magnétisme terrestre, c'est-à-dire $\frac{1}{200}$ environ. La précision du rapport des deux grandeurs n'est que $\frac{1}{100}$.

SUR LA MESURE DE CHALEUR DE COMBUSTION DES MATIÈRES ORGANIQUES.

MÉTHODES ET CALCULS;

PAR M. W. LOUGUININE.

La série des Mémoires que j'ai publiés sur les chaleurs de combustion des matières organiques nécessite comme complément une description des appareils dont je me suis servi, des méthodes d'expérimentation et du calcul des résultats obtenus. Mon expérience personnelle me prouve

que les détails ne sont pas inutiles dans des descriptions de ce genre et peuvent souvent profiter à ceux qui viendront travailler dans la même voie. Je m'arrêterai donc souvent à des particularités qui ne présenteront d'intérêt que pour ceux qui s'occupent spécialement de déterminations de chaleurs de combustion et, quoique ni ma manière d'opérer, ni le mode de calcul des résultats ne présentent rien de bien neuf ni d'original, ayant beaucoup d'analogie avec ceux de M. Berthelot, les lecteurs de cette catégorie y trouveront néanmoins quelques perfectionnements de détails qui, peut-être, ne seront pas sans intérêt pour eux.

I. — Description des appareils.

(*a*) Le calorimètre dans lequel plonge la chambre à combustion a, dans mon appareil, une capacité d'à peu près $2^{\text{lit}},250$. Comme il sert également à des réactions par voie humide, il est en platine, ce qui, pour les déterminations de chaleurs de combustion, est naturellement un luxe inutile. Le calorimètre aurait tout aussi bien pu être en argent ou en laiton bien doré et poli. Ce calorimètre A (*Pl. III, fig.* 1) est protégé contre les influences perturbatrices du dehors par la série d'enceintes proposées par M. Berthelot, c'est-à-dire qu'il est d'abord isolé dans une première enceinte en cuivre plaqué d'argent à l'intérieur B (même figure), laquelle est isolée dans le creux de l'enceinte extérieure D (même figure) contenant 16^{lit} d'eau. Le calorimètre et l'enceinte en cuivre plaqué sont placés sur des triangles en bois posés sur trois pointes. L'enceinte D est munie d'un agitateur qu'on fait marcher au début de l'expérience. Comme garantie supplémentaire, elle est entourée sur ses côtés et sa base, ainsi qu'à sa surface annulaire supérieure, de feutre et le tout cousu dans du cuir. L'enceinte D est munie d'un thermomètre. Elle est fixée par trois vis à une planche de chêne qui est attachée à la table d'expérience.

L'eau du calorimètre est mise en mouvement par un agitateur hélicoïdal, système Berthelot, en laiton doré. Cet agitateur E (*fig.* 1) est porté par une tige verticale F (*Pl. III*, *fig.* 1, et *Pl. V*, *fig.* 2) en laiton. Cette tige est munie d'une pièce horizontale G (*fig.* 2) et d'un contre-poids H faisant équilibre avec le poids de l'agitateur. A la pièce horizontale G est adapté un axe vertical I à l'aide duquel le mouvement est communiqué à l'agitateur. Dans ce but, l'enceinte extérieure D porte trois colonnes K (*Pl. III* et *Pl. IV*, *fig.* 1) sur lesquelles est posée une pièce en T, L (*Pl. III* et *IV* et *Pl. V*, *fig.* 1), servant de base au mécanisme de transmission. L'axe vertical I traverse cette pièce et est muni d'une roue dentée conique M (*Pl. V*, *fig.* 1 et 2). Cette roue engrène avec deux roues dentées également coniques, fixées sur l'axe horizontal O, supportée par la pièce en T, L. Ces deux roues N ne sont dentées que sur la moitié de leur circonférence et chacune sur une moitié opposée. Ceci fait que le mouvement de rotation de l'axe horizontal O se transforme en un mouvement alternatif de l'axe vertical I et de l'agitateur qui y est attaché. Dans ce mouvement, qui est presque d'une demi-circonférence, la tige verticale F qui porte l'agitateur vient buter contre deux ressorts droits, tenus dans la rainure Q (*Pl. IV*), qui est fixée à la partie supérieure de l'enceinte extérieure D. En changeant, à l'aide de deux petites vis, la position de ces ressorts P, on règle la marche de va-et-vient de l'agitateur et cela suivant la disposition des pièces à introduire dans le calorimètre. La tige verticale F de l'agitateur est isolée de la pièce horizontale G à contre-poids H à l'aide d'une pièce en ivoire qui est interposée. De cette manière, lors de l'expérience, la chaleur ne se propage pas en dehors de la tige verticale F. Dans une disposition ultérieure qui a été adoptée dernièrement, la rainure Q a été abandonnée et les ressorts contre lesquels bute la tige de l'agitateur ont été fixés à la pièce en T, comme on le voit dans les

de cette ébonite a été déterminée par des expériences spéciales. La tige B tient à un crochet métallique C par lequel tout le système est fixé à l'une des colonnes verticales de l'enceinte extérieure. Comme la chambre doit avoir, durant l'expérience, différentes positions, plonger plus ou moins dans le calorimètre, l'une des colonnes verticales est munie d'une crémaillère avec roue dentée qui permet de mouvoir tout le système qui soutient la chambre. Une vis sert à la fixer à la colonne dans la position voulue, comme on le voit dans les *fig.* 1 et 2 (*Pl. V*). Le serpentin en verre qui entoure la chambre et par lequel passent les produits de la combustion fait dix tours. Des déterminations directes m'ont prouvé que, dans les conditions de l'expérience, la quantité de chaleur perdue à la sortie de ce serpentin, c'est-à-dire non transmise par les produits de la combustion à l'eau du calorimètre, était absolument négligeable.

(*c*) Dans les expériences que j'ai exécutées jusqu'à présent, et qui ont porté principalement sur des substances de la série grasse (liquides, quelquefois solides à point de fusion peu élevée), je me suis servi de petites lampes de verre qui étaient préparées pour chaque expérience et dont la forme variait d'une substance à l'autre. Les lampes en verre présentent ce grand avantage, qu'après l'expérience on voit facilement s'il y reste un résidu décomposé par la chaleur; de plus, on peut varier à volonté la forme de la lampe suivant la matière à comburer, donner une ouverture plus large et moins de longueur au corps de la lampe quand la substance ne brûle pas très facilement, comme par exemple la glycérine, ou au contraire lui donner une ouverture très fine et un corps plus allongé quand la substance a un point d'ébullition peu élevé et est très volatile. Une lampe ne sert dans mes expériences que pour une combustion, car elle est généralement fendue par la chaleur. Quelle que soit la forme de la lampe, allongée ou ramassée, elle est

toujours fixée de la même manière au bouchon comme il est indiqué dans les *fig.* 5 et 6 de la *Pl. III.* Dans le bouchon qui ferme la tubulure de la chambre est enfoncée la tige de verre arrondie A qui se termine par un entonnoir B, destiné à garantir le bouchon contre l'effet direct de la flamme de la lampe (*Pl. III*, *fig.* 5, 6, 7). Cet entonnoir remplace les deux plaques en mica employées dans le même but par M. Berthelot. Autour de la tige et passant par une ouverture latérale ménagée dans l'entonnoir B est enroulé un fort fil de platine qui porte la lampe. Cette dernière est munie de deux anses dont l'une est un peu ouverte et l'autre tout à fait fermée; à la base de la lampe est soudé de plus un crochet en verre. Le fil de platine est recourbé de manière à passer par l'anse entr'ouverte, prendre le crochet de la base de la lampe et passer en remontant par l'anse fermée (*Pl. III*, *fig.* 5 et 6).

Grâce à cette combinaison, la lampe peut être facilement retirée du fil de platine ou remise en place. La lampe est munie d'une mèche en amiante à fils longs et soyeux. Dans les cas de combustion des corps solides, j'ai trouvé utile de joindre à la mèche d'amiante quelques fils de platine qui transmettent la chaleur au contenu de la lampe, le maintiennent à l'état liquide et facilitent ainsi son ascension dans la mèche d'amiante. J'ai également essayé, dans les cas de substances très peu volatiles à point d'ébullition très élevé, de me servir d'une mèche composée de fils de platine très fins; du reste, j'y ai renoncé, n'y trouvant pas grand avantage et surtout parce que ce type de mèche rendait impossible l'allumage par le courant galvanique, dont j'ai trouvé très utile de me servir dans ce cas.

Généralement la lampe était allumée à la main quelques secondes avant d'être introduite dans la chambre; la perte produite par ce commencement de combustion était extrêmement petite. Néanmoins, pour l'éviter, j'ai essayé d'allumer la mèche de la lampe à l'aide d'un courant galva-

nique. Les *fig.* 3 et 4 (*Pl. III*) indiquent la disposition adoptée dans ce but.

Le bouchon était traversé par deux tiges A, A en argent. Le bout supérieur de ces tiges affleurait sur le bouchon et portait une cavité suivant l'axe de la tige dans laquelle entraient les électrodes, ayant la forme d'aiguilles également en argent. Dans la partie inférieure de ces tiges étaient vissés deux fils de platine B, B, très forts, qui traversaient une rondelle en ébonite C. Cette rondelle portait la lampe à combustion, terminée, dans ce cas, par une pointe. Après avoir traversé la rondelle, les fils remontaient verticalement et passaient par les deux anses de la lampe, qu'ils servaient de cette manière à soutenir. Au-dessus de ces anses, les fils de platine portaient chacun un petit écrou en argent D dans lequel était fixé, à l'aide de vis, le petit fil de platine très fin E qui faisait pont et traversait la mèche de la lampe. Pour allumer la lampe au moment de l'expérience les électrodes étaient introduites dans les tiges A, A; la chambre était fixée dans le calorimètre, de manière que l'eau couvrît le bouchon, puis on faisait passer un courant fourni par un élément Grenet; le fil de platine fin devenait incandescent et la lampe était allumée instantanément. Pour la glycérine et le glycol, ce procédé a donné de très bons résultats; il n'en a pas été de même pour d'autres substances : l'alcool amylique, par exemple, sous l'effet du fil incandescent, se vaporisait; à un moment donné, la chambre se trouvait remplie d'un mélange d'oxygène et de vapeur d'alcool qui détonait en brisant la chambre.

(*d*) L'oxygène qui servait aux combustions était lavé lors de sa préparation par de la potasse et recueilli dans un grand gazomètre de construction un peu spéciale. La partie supérieure de ce gazomètre recevait constamment un courant d'eau; elle était munie d'un tube à déversement par lequel l'excès d'eau s'échappait et grâce auquel le niveau de l'eau dans la partie supérieure du gazomètre

restait invariable durant toute l'expérience. La pression de l'oxygène ne variait que par l'effet de l'eau remplaçant dans la partie inférieure du gazomètre le gaz utilisé pour l'expérience. Comme le gazomètre était très grand, la variation de pression due à cette cause n'était pas bien importante. Le gazomètre est muni d'un robinet pareil à ceux dont M. Regnault s'est servi dans ses expériences sur les chaleurs spécifiques des gaz; ce robinet permettait de régler le courant de l'oxygène avec une grande précision, ce qui est indispensable durant les combustions.

Un second gazomètre, en tout pareil au premier et placé à côté de lui, contient de l'air qui doit traverser l'appareil après la combustion et en chasser l'oxygène.

Les gaz sortant des gazomètres passent par un appareil à purification et à dessèchement, composé d'un barboteur rempli d'une solution concentrée de potasse, d'un tube en U contenant de la chaux sodée et d'un second tube en U contenant du chlorure de calcium. Avant de sortir définitivement du purificateur, le gaz doit encore traverser un petit tube contenant du mercure, qui sert de fermeture du côté de l'appareil dans lequel se fait la combustion et empêche les gaz que contient la chambre de faire diffusion du côté de l'appareil purificateur. Toutes les parties de cet appareil sont fixées à une planche en bois portée par un pied (planchette horizontale). Une fois par semaine je m'assurais, à l'aide d'une solution de baryte, que le gaz sortant du purificateur ne contenait pas trace de CO^2.

Généralement le purificateur était renouvelé une fois tous les mois.

(*e*) Les produits de la combustion étaient absorbés dans une série d'appareils suspendus les uns à la suite des autres à une tige horizontale, portée par une colonne verticale de support. Comme toutes ces pièces étaient réunies entre elles et avec la chambre à combustion d'une manière rigide, elles devaient être abaissées en même temps que la chambre

lors de son immersion complète après l'introduction de la lampe allumée; on y parvenait grâce à une crémaillère fixée à la colonne verticale, dans laquelle engrenait une petite roue dentée faisant partie de la pièce qui tenait la tige horizontale à laquelle étaient suspendus les appareils absorbants. Ce mécanisme était, en un mot, identique à celui qui servait à abaisser la chambre dans le calorimètre.

La vis A (*Pl. II*) servait à fixer la tige à la hauteur voulue. Tous les appareils d'absorption suspendus à la tige horizontale (*Pl. I*, *fig.* 1) par des crochets en fil de cuivre étaient réunis entre eux et avec le bout du serpentin de la chambre à l'aide de pièces rodées les unes dans lès autres; on rendait la fermeture absolue en passant du mastic par-dessus ces fermetures.

Les appareils absorbants consistaient en (1) un tube en U rempli de chlorure de calcium; des expériences spéciales m'ont prouvé qu'un seul tube était suffisant pour arrêter toute la vapeur d'eau entraînée par le courant gazeux. Primitivement, j'ai employé un tube double (2). Le tube à $Ca\,Cl^2$ était suivi d'un appareil Geissler pour absorber l'acide carbonique; cet appareil avait une construction un peu spéciale; les boules en étaient très allongées, condition indispensable pour que le courant gazeux, forcément assez rapide, ne transportât pas la potasse d'une boule dans l'autre. Les boules de l'appareil sont remplies d'une solution très concentrée de KHO (une partie de potasse pour une partie d'eau). A l'appareil était rodé un petit tube horizontal à $CaCl^2$, destiné à arrêter les vapeurs entraînées hors de l'appareil par le courant gazeux (3). A ce petit tube est réuni un autre tube en U rempli de chaux sodée, qui doit retenir les dernières traces d'acide carbonique non absorbées dans l'appareil Geissler. Du reste, le poids de ce tube n'a jamais augmenté de plus de $0^{gr},02$ à $0^{gr},05$ de CO^2 pour 2^{gr} ou 3^{gr} absorbés par la potasse

liquide. Des expériences m'ont prouvé qu'un second tube à chaux sodé était inutile.

Les gaz, après avoir traversé cette série d'appareils absorbants, pouvaient contenir encore des produits d'une combustion incomplète de la substance étudiée, par exemple CO, du gaz des marais, etc. Pour s'assurer de la présence de ces substances et mesurer leur quantité, les gaz sont conduits par un tube en verre fixé au plafond de la pièce où se font les expériences, dans une chambre voisine (en traversant un mur en maçonnerie), où ils sont brûlés sur une grille à analyse organique. L'eau formée dans cette combustion est recueillie dans un tube à $CaCl^2$ et l'acide carbonique dans un tube à chaux sodée. Comme on le sait, les gaz échappés à la combustion dans la chambre sont une cause d'incertitude pour ce genre d'expériences ; heureusement, dans les recherches que j'ai faites jusqu'à présent, leur quantité a été insignifiante et ne dépassait presque jamais $0^{gr},002$ ou $0^{gr},003$ de CO^2 et n'est montée qu'une fois à $0^{gr},01$ pour 2^{gr} ou 3^{gr} de CO^2 absorbé dans l'appareil Geissler. Je crois absolument indispensable d'établir la grille à combustion complémentaire dans une pièce séparée de celle où se font les expériences, car autrement il serait impossible de maintenir la stabilité de température de la pièce, condition absolument nécessaire pour toute bonne expérience de calorimétrie, surtout quand elle dure quelque temps, comme cela a lieu dans les déterminations des chaleurs de combustion.

Je dois ajouter à cette description de l'appareil dont je me sers dans mes recherches quelques mots sur le moteur qui fait marcher l'agitateur hélicoïdal du calorimètre. Après quelques tâtonnements, je me suis arrêté à un électromoteur Marcel Deprez petit modèle, actionné par quatre éléments Grenet au bichromate de potasse, disposés de manière que les zincs et les charbons puissent être retirés du liquide quand le moteur ne marche pas, ce qui

se fait à l'aide d'un levier. La batterie est chargée une fois tous les 5 jours. La force de l'électromoteur est transmise à l'appareil à l'aide d'une corde en cuir. Un commutateur sert à arrêter le mouvement.

Le thermomètre servant à mesurer la température de l'eau du calorimètre a été construit par Baudin; il est muni d'une chambre et porte des divisions de 15° à 25°; chaque degré est divisé en 50 parties. La lecture du thermomètre se fait à la lunette, ce qui permet d'évaluer le $\frac{1}{10}$ de division, c'est-à-dire le $\frac{1}{500}$ de degré. Les intervalles du temps auxquels les lectures du thermomètre se font (chaque minute) sont notés à un compteur à secondes de Breguet.

II. — Manière d'opérer.

L'eau qui doit remplir le calorimètre est soigneusement mesurée dans un ballon d'à peu près 2100^{cc} de capacité, dont le volume a été déterminé très exactement à l'aide de pesées. L'eau distillée servant aux expériences est conservée dans de grandes bouteilles dans la pièce aux expériences, de manière à en adopter la température. Pour plus de précaution, le ballon mesureur est rempli d'eau à l'avance et déposé près de l'appareil. On fait les pesées des appareils d'absorption (à 1 décimilligramme près), ainsi que ceux de la combustion complémentaire. On fixe la chambre à combustion dans le calorimètre, après avoir introduit dans le godet du fond 5^{cc} d'eau dans le cas de combustion de substances liquides et volatiles, et l'on verse dans le calorimètre l'eau du ballon. Après l'avoir vidé, on le laisse reposer dans une position inclinée sur une couronne de paille durant quinze minutes, ce qui facilite la réunion des dernières portions d'eau qui sont également versées dans le calorimètre; c'est dans les mêmes conditions que le volume du ballon a été déterminé. On réunit toutes les pièces de l'appareil et on mastique les joints. Pour s'as-

surer que l'appareil n'a pas de fuite, on l'essaye (la chambre étant fermée par un bouchon de caoutchouc) à l'aide d'un manomètre à mercure pareil à ceux dont M. Regnault s'est généralement servi. On met en place le thermomètre du calorimètre. Tout étant disposé pour l'expérience, on remplit la lampe de la substance à étudier, en en prenant de $0^{gr},3$ à $0^{gr},5$ au plus. On s'est naturellement assuré, au préalable, par l'analyse, de la grande pureté de la substance que l'on étudie. On place dans la lampe la mèche d'amiante dont l'épaisseur et la longueur hors du goulot de la lampe doivent être réglées suivant le caractère de la combustion de la substance. Si l'on a affaire à une substance solide, on la fond au préalable, on l'introduit dans la lampe à l'état liquide, on place la mèche (entremêlée dans ce cas de fil de platine) et on laisse la substance se resolidifier dans la lampe, si la substance est hygroscopique, à l'abri de l'humidité. On fait la pesée de la lampe avec la substance et la mèche. Si la substance est très volatile, une pesée ne suffit pas. Dans ce cas, on note à une bonne montre le moment de la première pesée, on en refait une autre après quinze minutes d'intervalle; on détermine ainsi la quantité de substance que la lampe perd dans cet intervalle de temps. Comme dans ce cas on note également le moment où la lampe est allumée, que l'on connaît ainsi le temps écoulé depuis la dernière pesée, on possède tous les éléments nécessaires pour connaître le poids exact de la lampe au moment où on l'allume.

La pesée de la lampe étant faite, on laisse l'oxygène du gazomètre traverser l'appareil. Préalablement déjà la grille à analyse de la combustion complémentaire a été allumée. On met l'agitateur du calorimètre en mouvement et, au bout de quelques minutes, quand on est sûr que l'eau est bien mélangée, on commence à observer le thermomètre du calorimètre. Ces observations se font à la lunette et sont répétées de minute en minute, ce qui donne la période

initiale de l'expérience. Durant cet intervalle de temps, la lampe a été fixée au fil de platine du bouchon définitif; à la fin de la dixième période elle est allumée, la chambre est débouchée et la lampe rapidement introduite dans la chambre, que l'on ferme hermétiquement à l'aide du nouveau bouchon. Immédiatement après on abaisse la chambre à l'aide de la crémaillère fixée à la colonne de l'enceinte extérieure, de manière que le bouchon soit recouvert d'à peu près $0^m,008$ d'eau. Si cette précaution n'est pas prise, si on laisse non immergée une partie du bouchon, il y a une perte de chaleur pouvant se monter à 2 pour 100 et même 4 pour 100 de la quantité totale de chaleur dégagée lors de la combustion. Simultanément avec la chambre de combustion, on abaisse aussi d'une quantité égale la tige horizontale à laquelle sont suspendus les appareils absorbants qui sont réunis à la chambre d'une manière rigide, à l'aide de pièces rodées l'une dans l'autre, comme il a été dit plus haut.

Grâce aux crémaillères déjà décrites, ces deux opérations se font d'une manière concordante sans qu'il y ait jamais de cas de rupture des appareils d'absorption. Le courant d'oxygène est réglé à l'aide du robinet du gazomètre. Il est utile de donner un courant un peu fort dans les premiers moments de la combustion, quand, la lampe n'étant pas encore chauffée, la flamme est petite et menace de s'éteindre; on diminue ensuite le courant et on le réduit à un minimum, en tant que faire se peut sans danger pour la combustion. Ce sont les premiers moments de la combustion où l'on court le plus de risques de manquer l'expérience, car c'est alors que quelquefois la lampe s'éteint. Dans ce cas, tout le travail préalable (pesées, réunions des pièces de l'appareil, etc.) est perdu, et il faut recommencer absolument à nouveau en prenant même une nouvelle lampe et une nouvelle quantité de substance. Si ce premier moment est heureusement passé, on peut être tranquille

pour la fin de la combustion. Dans tous les cas, la marche de l'oxygène dans ces expériences est infiniment plus rapide que dans les analyses organiques qui se font dans un courant d'oxygène. Il est impossible de compter les bulles de gaz qui traversent la potasse; néanmoins, comme je le disais plus haut, presque tout l'acide carbonique est absorbé par la potasse liquide, et c'est à peine si 2 pour 100 de la quantité totale échappe à l'appareil Geissler pour être absorbé dans le tube à chaux sodée. La marche de l'oxygène doit être rapide; non seulement il sert à la combustion de la substance, mais encore à l'évacuation des gaz formés, car si l'acide carbonique n'était pas entraîné hors de la chambre à combustion, la lampe s'éteindrait. L'observateur qui suit la marche de la combustion (le grand avantage que présentent les chambres à combustion en verre, c'est qu'elles permettent de le faire facilement et de se rendre à chaque instant un compte exact de la marche de la combustion) et règle le courant d'oxygène est séparé du calorimètre par une glace sans tain posée sur l'enceinte extérieure, verticalement devant lui, au moment où l'expérience commence : sa chaleur ne peut par conséquent influencer le calorimètre. Le thermomètre est observé toutes les minutes. La vibration de tout l'appareil à la suite des chocs de la tige de l'agitateur contre les ressorts dans son mouvement de va-et-vient empêche l'inertie du fil de mercure du thermomètre de produire ses effets; la marche du thermomètre est toujours régulière, sans saccade, comme cela a quelquefois lieu quand le canal du thermomètre est trop fin et qu'on ne le secoue pas légèrement.

Pendant les journées brumeuses, si fréquentes durant les hivers de Saint-Pétersbourg, j'ai eu recours, pour éclairer mon thermomètre, à un tube Geissler en verre d'urane. Ce tube, composé de deux tiges parallèles très rapprochées, était fixé parallèlement au thermomètre et l'éclai-

rait sans l'influencer. J'ai trouvé ce procédé très commode, et je le recommande à tous les observateurs qui opéreront dans les mêmes conditions que moi : six éléments Grenet activaient la bobine Ruhmkorff du tube éclairant. La combustion dure ordinairement de douze à seize minutes : elle se ralentit à mesure que la quantité de substance diminue dans la lampe; enfin il ne reste plus qu'une étincelle qui persiste quelquefois deux et trois minutes. Après que la lampe s'est éteinte, le thermomètre monte encore pendant quelques minutes, car la chambre est encore remplie de gaz chauds : de même pour la lampe, l'eau dans laquelle elle plonge est échauffée, et toute cette chaleur doit se transmettre à l'eau du calorimètre. Le thermomètre baisse d'abord d'une manière irrégulière, car l'eau du calorimètre reçoit encore de la chaleur de la chambre; le moment où commence l'abaissement régulier indique celui où toute la chaleur est transmise à l'eau du calorimètre. Quand cette période est atteinte, on observe le thermomètre encore durant quinze minutes, après quoi l'expérience est terminée. L'élévation de température de l'eau du calorimètre a rarement atteint dans mes expériences 4°, et était généralement de 3° à 3°,5 ; la quantité de substance à prendre dans la lampe était calculée de manière à produire à peu près cet effet, en se basant sur l'effet probable de la combustion. On termine l'expérience en faisant traverser l'appareil par un courant d'air sec venant du gazomètre à air, jusqu'à ce que tout l'oxygène ait été balayé.

L'expérience terminée, on démonte l'appareil, on pèse la lampe vide (généralement il y restait des traces de substance non modifiées pendant la combustion; dans le cas contraire, qui ne se rencontrait que fort rarement, quand il restait dans la lampe ou près de la mèche des matières résineuses, l'expérience était rejetée). On déterminait ainsi la quantité de substance disparue durant l'expé-

rience. On pesait tous les appareils d'absorption, ceux disposés près du calorimètre ainsi que ceux de la combustion complémentaire. On obtenait ainsi (A) le poids de l'eau emportée hors de la chambre par le courant gazeux (B), la quantité de CO^2 produite par la combustion dans la chambre (C), la quantité d'eau produite par la combustion complémentaire (D) de CO^2 résultant de cette combustion. A l'aide de ces données on calcule le résultat de l'expérience, comme il sera dit plus loin.

J'ai entrepris quelques recherches spéciales pour éclairer certain doute qui s'était présenté à mon esprit sur la précision de la méthode qui vient d'être décrite. J'ai cru d'abord que, vu la marche rapide des gaz traversant le serpentin de verre de la chambre, la chaleur n'avait pas le temps d'être transmise à l'eau du calorimètre, et qu'il se perdait beaucoup de chaleur emportée par les gaz hors du calorimètre. Des expériences spéciales m'ont prouvé qu'il n'en était rien. La température de ces gaz au sortir du calorimètre ne diffère de celle de ce dernier que de 3° à 4° en plus. 14^{lit} d'oxygène à peu près sont employés dans une combustion; il se forme en plus à peu près 2^{lit} de CO^2; en tenant compte de la chaleur spécifique de ces gaz et de leur poids, on arrive à la conclusion que la quantité de chaleur emportée par les gaz est inférieure aux erreurs d'expérience.

Je me suis assuré également que la différence de vitesse du courant d'oxygène dans les diverses phases de la combustion (dans les limites dans lesquelles cette différence se produit lors des expériences) n'avait pas d'influence appréciable sur la marche du thermomètre; elle influait sur la quantité d'eau entraînée hors de la chambre, mais on tenait compte de la quantité de chaleur emportée hors du calorimètre par la vapeur d'eau et on introduisait cette correction dans le calcul.

J'étudiais, après chaque combustion, l'eau qui restait dans la chambre; elle a toujours eu, jusqu'à présent du moins, une réaction neutre, et était généralement sans odeur ni goût prononcé.

III. — Calcul des résultats obtenus.

Se divise en calcul de la quantité de substance effectivement brûlée durant l'expérience, et en calcul de la quantité de chaleur effectivement transmise au calorimètre et aux diverses parties de l'appareil dont la valeur en eau est connue.

(*a*) Le calcul de la substance brûlée se fait de deux manières différentes, destinées à se contrôler mutuellement. On pèse la lampe avant et après l'expérience, comme il a été indiqué plus haut. Si la substance est très volatile, deux pesées faites à un intervalle de temps déterminé et à un temps noté servent à déterminer le poids que doit avoir la lampe au moment (également noté) où on l'allume pour l'introduire dans la chambre. Mais la perte du poids de la lampe ne représente jamais exactement le poids de la substance comburée : il entre encore dans ce nombre la quantité de matière évaporée durant l'expérience, déposée dans la chambre et peut-être en partie emportée hors de la chambre par le courant gazeux. Cette évaporation a toujours été une cause d'incertitude dans mes recherches et m'a souvent obligé de rejeter des séries entières d'expériences dans lesquelles la quantité de substance évaporée était notable. Comme moyen de contrôle de la quantité de substance brûlée, ainsi déterminée par la perte du poids de la lampe, je déterminais la quantité d'acide carbonique recueillie dans les appareils d'absorption. Je calculais d'après elle la quantité de carbone, et cela en tenant compte de la quantité de CO^2 de la combustion complémentaire. En partant de cette quantité de carbone, je cal-

culais, à l'aide de la formule de la substance, la quantité de matière brûlée correspondant à ce poids de carbone. Je n'acceptais que les expériences dans lesquelles les quantités de substances déterminées de ces deux manières différaient à peu près de 1 pour 100, car, dans le cas contraire, je n'avais nulle garantie que la vapeur entraînée par le courant gazeux ne fût pas parvenue jusqu'à l'appareil de Geissler et ne fût comprise dans le poids de l'acide carbonique. Malgré toutes les tentatives que j'ai faites pour éviter cette difficulté (par exemple de refroidir les gaz en leur faisant traverser en dehors du calorimètre un serpentin plongé dans un mélange réfrigérant), je n'ai pu la lever entièrement, et je crois que, pour les matières très volatiles à point d'ébullition au-dessous de 80°, il est préférable d'avoir recours au procédé de la bombe calorimétrique indiqué par M. Berthelot (*Annales de Chimie et de Physique*, 5e série, t. XXIII, p. 100).

Il serait possible également d'employer un petit vase rempli d'un poids déterminé de glace, dans lequel plongerait la lampe durant la combustion. Ce refroidissement de la lampe empêcherait ou au moins diminuerait la formation des vapeurs durant la combustion. Il faudrait, dans le calcul, tenir naturellement compte de la chaleur latente de fusion de la glace. Je compte expérimenter sous peu ce petit système.

(*b*) Le calcul des quantités de chaleur que l'appareil a reçue et perdue durant l'expérience se fait d'après les indications générales de la calorimétrie. On connaît le poids et la valeur en eau de toutes les parties de l'appareil qui participent à l'échauffement de l'eau du calorimètre. La chaleur spécifique du caoutchouc qui forme le bouchon obturateur a été déterminée à l'aide d'expériences spéciales, ainsi que celle de l'ébonite de la tige qui porte la chambre à combustion.

Le poids de l'eau contenue dans le calorimètre est

connu; on fait pour ce poids la correction se rapportant à la perte du poids dans l'air, on le multiplie par la véritable chaleur spécifique de l'eau à la température des expériences (vers 15°-20°). On a ainsi, en multipliant la valeur en eau de tout l'appareil par $T_1 - T$, le nombre de calories gagné par l'appareil durant la combustion du poids P de substance déterminée comme il a été indiqué plus haut, moins quelques corrections dont il sera parlé plus loin.

Dans la détermination de T_1 doit entrer la correction pour le refroidissement du calorimètre durant l'expérience. Il existe, comme on le sait, deux principales méthodes pour déterminer cette correction. La première, dont s'est servi M. Regnault et qui a été exprimée en formule par M. Pfaundler, suppose que durant l'expérience les pertes de chaleur sont, à chaque moment, proportionnelles aux excès de température du calorimètre sur le milieu ambiant. Dans ce cas, cette perte, durant toute l'expérience, sera représentée par la somme des ordonnées d'un trapèze correspondant aux intervalles du temps, trapèze dont on détermine par l'expérience directe seulement les deux ordonnées limites, celles qui correspondent au commencement et à la fin de l'expérience. La droite réunissant ces deux ordonnées se rapproche tellement de la courbe qui, en réalité, devrait passer par les ordonnées représentant les pertes de chaleur aux différents intervalles, qu'elle peut la remplacer dans le calcul de la correction, qui se trouve ainsi ramenée à une formule. On regarde comme la fin de l'expérience le moment où les pertes de chaleur deviennent régulières, c'est-à-dire où l'eau du calorimètre ne reçoit plus de chaleur et en perd proportionnellement à l'excès de sa température sur la température ambiante. La seconde méthode, proposée par M. Berthelot et exposée, entre autres, dans son cours de Thermochimie, ne fait aucune supposition.

Elle consiste à repasser expérimentalement par toutes les températures par lesquelles on a passé lors de l'expérience et à déterminer de 0°,5 en 0°,5 les pertes de chaleur qui correspondent à ces températures. Les ordonnées ainsi obtenues servent à tracer une courbe dont la somme des ordonnées (correspondant aux intervalles de temps dans lesquels on observait le thermomètre) représente la perte réelle de chaleur durant l'expérience. La correction est déterminée dans ce cas par un procédé graphique. Il est évident que cette dernière méthode est théoriquement irréprochable, mais elle a l'inconvénient d'allonger l'expérience de plus d'une heure, car, par exemple, pour une élévation de température de 3°,5, il faut, après l'expérience, exécuter six déterminations de perte de chaleur en plus que dans la méthode de M. Regnault, et plus encore si l'on veut repasser par l'ordre inverse des températures pour avoir un contrôle de la courbe que l'on veut tracer. Chacune de ces déterminations exige à peu près dix minutes. Il est évident que la détermination de la correction, par cette méthode, demande un temps assez long. Il était, par conséquent, intéressant de comparer les corrections obtenues par les deux méthodes. Des expériences spéciales, que j'ai faites dans ce but, ne m'ont donné que des différences insignifiantes entre les résultats obtenus à l'aide des deux corrections. Dans le calcul de la chaleur de combustion de l'alcool amylique de fermentation, par exemple, la correction pour le refroidissement, calculée d'après la formule Regnault-Pfaundler, a été trouvée de 0°,219; d'après le procédé expérimental de M. Berthelot, de 0°,240 : donc une différence de 0°,02 pour une élévation de 3°,466.

Dans des expériences sur la butyrone, j'ai trouvé comme correction :

1° Calculée d'après Regnault-Pfaundler, 0°,116; d'après Ber-

thelot, 0°,126. Différence : 0°,01 pour une élévation de température de 3°,692.

2° Correction Regnault-Pfaundler, 0°,136; correction Berthelot, 0°,134 pour une élévation de température de 2°,564.

Dans une détermination de la chaleur de combustion de l'œnanthol :

1° Correction Regnault-Pfaundler, 0°,202; correction Berthelot, 0°,198 pour une élévation de température de 3°,902.

2° Correction Regnault-Pfaundler, 0°,138; correction Berthelot, 0°,133 pour une élévation de 3°,616.

La conclusion à laquelle m'ont amené ces expériences comparatives n'a de valeur que pour les conditions dans lesquelles j'ai toujours opéré, c'est-à-dire pour une durée de douze à dix-huit minutes maxima et une très grande stabilité de température ambiante, obtenue à l'aide des doubles croisées de mon laboratoire et de l'excellent système de calorifère dont on se sert à Saint-Pétersbourg, calorifère toujours chauffé la veille au soir précédant l'expérience.

Ce résultat une fois acquis, je me suis constamment servi, dans le calcul de la correction pour le refroidissement, de la formule proposée par M. Pfaundler, d'après le procédé graphique de M. Regnault. Cette correction n'a, du reste, jamais dépassé 5 pour 100 de l'élévation totale de température durant l'expérience, de manière que la méthode de calcul de ces corrections ne pouvait influer sur le résultat définitif de l'expérience.

Outre la perte de chaleur par le refroidissement qui entre dans la correction de T_1, il y a encore plusieurs corrections à faire pour calculer la quantité de chaleur qui a été vraiment dégagée dans la combustion d'un poids déterminé de substance. Il y a d'abord la quantité de chaleur perdue par le fait de l'évaporation d'un cer-

tain poids d'eau dans la chambre à combustion; cette vapeur est entraînée hors du calorimètre par le courant gazeux et déposée dans le tube d'absorption à $CaCl^2$. En connaissant l'augmentation du poids de ce tube, on calcule cette perte de chaleur à l'aide de la chaleur totale de vaporisation de l'eau.

Ce n'est pas toute l'eau déposée dans le tube de $CaCl^2$ dont on tient compte pour cette correction. En effet, la détermination de la correction pour le refroidissement se faisait en laissant traverser la chambre, qui contenait 5^{cc} d'eau, par un courant d'oxygène d'une certaine rapidité indiqué par le degré d'ouverture du robinet du gazomètre. Ce courant gazeux transporte naturellement de la vapeur d'eau dans le tube à $CaCl^2$. La quantité de cette vapeur a été déterminée à l'avance; on l'a déduit de la quantité d'eau totale absorbée par le tube à $CaCl^2$, car la perte de chaleur occasionnée par cette vapeur est déjà impliquée dans la correction pour le refroidissement. Il reste donc la chaleur absorbée par la vapeur que le courant d'oxygène emporte hors de la chambre lors de la combustion quand la chambre est remplie de vapeur d'eau et que le courant d'oxygène est beaucoup plus rapide qu'au début et à la fin de l'expérience.

Il y a ensuite une autre quantité de chaleur à ajouter, et celle-là bien moins facile à déterminer. Le fait que dans la combustion complémentaire sur la grille à analyse il se forme de l'eau et de l'acide carbonique démontre qu'une certaine quantité de substance a échappé à la combustion complète dans la chambre; la forme sous laquelle elle arrive jusqu'à la combustion complémentaire nous est inconnue. Heureusement cette quantité a toujours été minime, ne dépassant jamais deux à trois millièmes de la substance comburée dans la lampe, et dans ces conditions il était assez indifférent de savoir quelle hypothèse on ferait

sur la composition de ce résidu. Je l'ai toujours admis comme composée de H et CO, et j'ai ajouté à la quantité de chaleur calculée celle qui eût été produite dans la combustion de H et CO, et sa transformation en H^2O et CO^2, comme si elle eût été effectuée dans le calorimètre. Comme on le verra dans le journal d'une expérience joint à ce Mémoire, ces quantités ne dépassent pas la limite des erreurs. Si la quantité de ces produits échappée à la combustion dans la chambre eût été considérable, leur analyse serait devenue absolument indispensable. Comme conclusion de cet exposé de ma manière d'opérer, je dois reconnaître qu'elle ne donne pas de résultats également précis pour toutes les substances de la Chimie organique. Je n'ai pas encore pu obtenir de résultats satisfaisants ni pour les corps très volatils à point d'ébullition au-dessous de 80° à 100°, ni pour les substances surchargées de carbone, comme, par exemple, pour les hydrocarbures de la série aromatique; ces derniers brûlent dans ma lampe en verre avec une flamme toujours plus ou moins fuligineuse et donnent un dépôt de suie. J'étudie, du reste, un type de lampe spéciale qui permettra, je l'espère, de vaincre ces difficultés.

Je crois utile de joindre à cette étude le journal complet d'une expérience avec les calculs des résultats. Ce sera, je le crois, une bonne illustration des explications qui ont été données. Je dois, en terminant, exprimer ma profonde gratitude à M. Diakonoff, candidat de l'Université de Saint-Pétersbourg, pour le zèle intelligent avec lequel il m'a aidé dans ces laborieuses recherches; souffleur de verre très habile, c'est lui qui, entre autres, a fabriqué toutes les lampes de verre employées dans ces expériences.

JOURNAL D'UNE EXPÉRIENCE.

CHALEUR DE COMBUSTION DE L'ALCOOL CAPRYLIQUE.

Pesées.

Tube de $CaCl^2$.........	+ 43,9285 = T	avant.
	43,8383 = T	après.
	H^2O = 0,0902	
Appareil Geissler..	+ 73,5727 = T	avant.
	71,7558 = T	après.
	CO^2 = 1,8169	
Tube de Na^2OCaO.....	+ 85,7280 = T	avant.
	+ 85,7209 = T	après.
	CO^2 = 0,0071	
Lampe avec substance...	+ 1,437820 = T	avant.
Après combustion......	+ 1,444593 = T	après.
Substance disparue.....	0,6773	

Combustion complémentaire.

Tube de $CaCl^2$.........	+ 96,3342 = T	avant.
	+ 96,3272 = T	après.
	H^2O = 0,0070	
Tube de Na^2OCaO.....	+ 91,0923 = T	avant.
	+ 91,0872 = T	après.
	CO^2 = 0,0051	

Combustion, dans le calorimètre 2100

Thermomètre n° 7615.

17,500	17,492
500	492
498	492
495	490
494	490

Allumé pour introduire dans la chambre.	$20,380 = Q_n$
$17,488 = Q_0$	370
17,690	360
18,020	352
400	342
800	332
19,200	324
500	314
20,000	304
250	294
320	282
352	272
20,368	262
380	250
La lampe s'est éteinte.	240
380	20,230

Calcul des résultats.

Substance employée dans la combustion, calculée d'après la perte du poids de la lampe..........	0,6773
D'après CO^2 formé..............	0,6758
Différence..........	0,0018 = 0,27 pour 100
Correction pour le refroidissement calculé d'après la formule Regnault-Pfaundler.............	$\Delta = 0°,104$

$$T_1 = 20°,484,$$
$$T = 17°,588,$$
$$T_1 - T = 2°,996.$$

Valeur en eau du calorimètre ainsi que de toutes les pièces de l'appareil qui plongent dans l'eau; toute correction faite, $2167^{gr},6790$.

Chaleur transmise directement au calorimètre :

$$2167,679 \times 2°,996 = 6494^{Cal},367.$$

A ce nombre il faut ajouter :

(*a*) La quantité de chaleur enlevée par la vapeur d'eau entraînée.

L'augmentation du poids du tube à $CaCl^2$ a été de $0^{gr},0902$. Mais des déterminations spéciales m'ont donné pour l'ouverture du robinet correspondant à la période initiale et finale et pour le temps de l'expérience une quantité de vapeur enlevée durant les 39 minutes que dure l'expérience, $0^{gr},0448$. Cette perte de chaleur a été calculée dans la correction pour le refroidissement : il faut donc retrancher de l'augmentation du poids du tube $CaCl^2$ $0,0902 - 0,0448$ pour trouver la quantité de vapeur enlevée de la chambre durant la combustion ; cette quantité $0^{gr},0454$ doit être multipliée par la chaleur totale d'évaporation à la température de l'expérience. Nous prenons comme température de l'expérience la moyenne de $\frac{Q_0 + Q_n}{2} = \frac{17,488 + 20,380}{2} = 18^{\circ},945$.

La chaleur enlevée par la vapeur d'eau sera approximativement $= 28^{Cal},05$

(*b*) Je considère l'eau formée dans la combustion complémentaire comme provenant d'hydrogène; 0,0070 de H^2O correspondent à $0^{gr},0008$ de H qui, en acceptant les nombres de Favre et Silbermann, dégagent

$$34462 \times 0,0008 = 25^{Cal},6.$$

(*c*) L'acide carbonique de la combustion complémentaire est supposé provenir de CO, dont la quantité correspondant à 0,0051 de CO^2 sera $0^{gr},033$, dégageant

$$2403 \times 0,0033 = 7^{Cal},93.$$

En additionnant

	Cal 6494,4
	28,1
	25,6
	7,9
On obtient.......	6556,0

dégagées dans la combustion de $0^{gr},6755$ d'alcool caprylique; 1^{gr} de cet alcool dégage dans sa combustion

$$\frac{6556,0}{0,6755} = 9705^{Cal},0.$$

RECHERCHES SUR L'ÉTHER GLYCOLIQUE ET SUR LES OXYDES D'ÉTHYLÈNE;

PAR M. BERTHELOT.

1. Parmi les composés organiques, il en est peu d'aussi remarquables que l'éther glycolique ou oxyde d'éthylène, découvert par notre confrère M. Wurtz, qui en a mis en évidence les propriétés et les réactions. La suite de mes recherches sur la Mécanique chimique m'a conduit à aborder l'étude thermique de ce corps fondamental et celle de ses relations avec l'aldéhyde, corps isomère qui représente aussi un oxyde d'éthylène, mais avec une fonction différente. Voici mes résultats.

2. *Chaleur de combustion.* — L'oxyde d'éthylène, qui bout à $13°,5$, se prête très bien à la mesure de la chaleur de combustion par détonation, conformément à ma nouvelle méthode (ce Recueil, 5e série, t. XXIII, p. 160). On a pris soin, d'ailleurs, d'opérer sur un produit récemment préparé et introduit par distillation immédiate dans les ampoules, afin d'éviter le mélange des polymères qui se forment si promptement.

On a trouvé, pour la chaleur de combustion, à volume constant,

$$C^4H^4O^2 \text{gaz} + O^{10} = 2C^2O^4 + 2H^2O^2 \text{liq.} : 306^{Cal},4;\ 309^{Cal},5;\ 311^{Cal},7;\ 302^{Cal},7,$$

Moyenne......... $307^{Cal},5$.

Ce qui fait, à pression constante : $+308^{Cal},4$.

L'éther glycolique liquide donnerait : $+ 302^{Cal},3$.

3. En effet, la *chaleur de vaporisation* de l'éther glycolique $C^4H^4O^2$ a été trouvée $6^{Cal},2$ et $6^{Cal},0$; en moyenne, $6^{Cal},1$.

La *chaleur de dissolution* du liquide à 13°, dans 160 parties d'eau : $+ 1^{Cal},6$ et $+ 1^{Cal}.4$; en moyenne $+ 1^{Cal},5$.

4. *Chaleur de formation depuis les éléments.* — On tire de là :

	Cal
C^4 (diamant) $+ H^4 + O^2 = C^4H^4O^2$ gaz, dégage.	$+ 17,7$
$C^4H^4O^2$ liquide, dégage	$+ 23,8$
$C^4H^4O^2$ dissous dans l'eau....................	$+ 25,3$

5. *Formation de l'éther glycolique avec l'éthylène.* — La chaleur dégagée par la transformation de l'éthylène en éther glycolique :

$$C^4H^4 + O^2 = C^4H^4O^2 \text{ gaz, égale : } + 33^{Cal}.$$

Cependant cette réaction n'a pas lieu directement, mais par l'intermédiaire du brome, qui forme du bromure d'éthylène, transformable ensuite en oxyde. L'oxydation directe et ménagée de l'éthylène par l'acide chromique pur, par exemple, fournit au contraire de l'aldéhyde ; de même que celle du camphène produit du camphre, d'après mes expériences. Je reviendrai tout à l'heure sur la comparaison entre l'éther glycolique et l'aldéhyde ; mais je remarque dès à présent que la chaleur dégagée par la métamorphose de l'éthylène en éther glycolique est sensiblement la moitié de la chaleur de formation de l'aldéhyde gazeux avec les mêmes composants ($+ 65,9$). Peut-être est-ce en raison de cette circonstance que l'éther glycolique n'a pas été observé ; son isomère étant formé avec un dégagement de chaleur plus considérable, il prend naissance de préférence, à moins qu'il ne résulte de sa transformation immédiate (voir plus loin, p. 379).

Si nous comparons la formation de l'éther glycolique à celle des éthers d'alcools mono-atomiques, envisagés comme oxydes, nous trouvons que le diméthyle changé en éther méthylique :

$$(C^2H^3)^2 + O^2 = (C^2H^3O)^2, \text{ dégagerait} \ldots \quad +44,1$$

chiffre du même ordre de grandeur, mais qui ne répond pas à un phénomène réel, le diméthyle ne reproduisant pas l'éther méthylique, même indirectement.

Le changement du diméthyle en alcool

$$C^4H^6 + O^2 = C^4H^6O^2 \text{ gaz, dégagerait} \ldots \quad +55,0$$

Celui-ci répond à une transformation réalisable, quoique par voie indirecte, et dégage une quantité de chaleur fort voisine de celle de la formation de la vapeur d'eau (+59). Mais la fonction du produit, l'alcool, n'est pas exactement la même que celle de l'éther glycolique : l'alcool ordinaire étant un corps complet, incapable d'additions directes; tandis que l'éther glycolique est un corps incomplet, susceptible de s'unir par simple addition aux autres corps, au même titre que l'éthylène générateur.

6. La *transformation de l'éther glycolique en glycol par hydratation* s'effectue aisément, comme on sait, sous l'influence du temps et de l'échauffement. La chaleur qu'elle dégage est, en effet, considérable. Elle peut être calculée, d'après mes résultats, joints à ceux de M. Louguinine sur la chaleur de combustion du glycol : ce dernier étant formé dans l'état liquide et depuis les éléments

$$C^4 \text{ (diamant)} + H^6 + O^4$$
$$= C^4H^6O^4 \text{ liquide, dégage} \ldots \quad +111,7$$

J'ai encore mesuré, pour arriver à un nouveau terme de comparaison, la *chaleur de dissolution du glycol*.

Deux expériences, faites à 19°, 5 avec 1 partie de glycol et 90 parties d'eau, ont fourni

$C^4H^6O^4$ liquide + eau, dégage . . $+1^{Cal},75$ et $+1^{Cal},73$
Moyenne . . . . . . $+1^{Cal},73$;

c'est-à-dire qu'il y a dégagement de chaleur, et probablement formation de certains hydrates, comme avec la glycérine et les divers alcools ([1]). Cela posé, la transformation de l'éther glycolique en glycol, transformation qui s'effectue aisément en chauffant la dissolution d'éther glycolique :

$C^4H^4O^2$ liquide + H^2O^2 liquide = $C^4H^6O^4$ liquide,
dégage . . . $+111^{Cal},7 - 22^{Cal},8 + 69^{Cal} = +18^{Cal},9$.

Tous les corps dissous : $+19^{Cal},1$.

Ce chiffre est considérable et du même ordre de grandeur que l'hydratation de l'acide sulfurique anhydre et celle de la baryte, rapportées au même poids d'eau :

S^2O^6 solide + H^2O^2 liquide = $S^2O^8H^2$ liquide . . . . $+20^{Cal},4$
2 BaO solide + H^2O^2 liquide = 2 (BaO, HO) solide. $+17^{Cal},6$

Comparons l'hydratation de l'éther glycolique à celle des composés organiques. Le rapprochement qui se présente tout d'abord, c'est la transformation de l'éthylène en alcool.

Pour rendre les données comparables, il faut ici les calculer depuis l'éthylène gazeux :

C^4H^4 gaz + H^2O^2 liquide = $C^4H^6O^2$ liquide, dégage : $+16^{Cal},9$
$C^4H^4O^2$ gaz + H^2O^2 liquide = $C^4H^6O^4$ liquide, dégage : $+25^{Cal},0$

On voit que la chaleur d'hydratation de l'éther glycolique surpasse notablement celle de l'éthylène; aussi la première métamorphose s'effectue-t-elle plus aisément que la seconde.

([1]) *Essai de Mécanique chimique*, t. I, p. 515

Si nous voulons étendre cette comparaison à la transformation indirecte de l'éther ordinaire en alcool, nous observerons que

$$C^4H^4(C^4H^6O^2)\text{ gaz} + H^2O^2\text{ liquide}$$
$$= 2C^4H^6O^2\text{ liquide, dégage........} \quad +7,0$$

quantité bien moindre que la chaleur d'hydratation de l'éther glycolique. Mais aussi nous avons affaire ici à deux ordres de travaux, l'hydratation de l'éther ordinaire étant accompagnée par le dédoublement de la molécule; ce qui n'a pas lieu avec l'éther glycolique.

Avec l'éther ordinaire liquide, la chaleur dégagée est presque nulle : + 0,3. Aussi la transformation de l'éther ordinaire en alcool exige-t-elle une énergie auxiliaire, agissant avec le concours de la production d'un composé intermédiaire, tel que l'acide éthylsulfurique, engendré par l'acide sulfurique, ou le peroxyde d'éthyle, engendré par l'ozone, d'après mes récentes expériences (ce Recueil, p. 229) : ces composés, qui renferment une réserve d'énergie relative supérieure à l'éther ordinaire, sont en effet décomposables ultérieurement par l'eau, avec régénération d'alcool.

7. Examinons la substitution des corps halogènes à l'oxygène, substitution qui se produit dans deux sens inverses, suivant que l'on opère sur les composés des métaux ou sur ceux des métalloïdes. A cet égard, les dérivés éthérés viendraient se ranger auprès des métalloïdes (ce Recueil, 5e série, t. XV, p. 205), car :

$$C^4H^4Br^2\text{ gaz} + O^2 = C^4H^4O^2\text{ gaz} + Br^2\text{ gaz, dégagerait.} \quad +4,0$$
$$C^4H^5Br\text{ gaz} + O = C^4H^5O\text{ gaz} + Br\text{ gaz, dégagerait.} \quad +1,6$$
$$C^2H^3Br\text{ gaz} + O = C^2H^3O\text{ gaz} + Br\text{ gaz, dégagerait} \quad +8,3$$

Les analogies entre l'éther glycolique et les éthers méthylique et éthylique se maintiennent donc ici. Mais il importe d'ajouter qu'il ne s'agit pas de réactions réelles,

les composés des radicaux organiques complexes ne supportant pas, comme les oxydes et les bromures des éléments véritables, la haute température nécessaire pour opérer directement de telles substitutions (ce Recueil, 5e série, t. XV, p. 188).

Au contraire, dans le cas des composés des radicaux organiques, comme dans celui des composés des éléments minéraux, il est facile d'opérer les substitutions inverses de l'oxygène par le brome, en faisant intervenir leurs combinaisons avec l'hydrogène et en tirant parti de cette circonstance que la chaleur de formation du gaz aqueux surpasse celle du gaz bromhydrique. En effet :

$C^4H^4O^2$ gaz $+ 2HBr = C^4H^4Br^2$ gaz $+ H^2O^2$ gaz, dég. $+ 28,0$
C^2H^3O gaz $+ HBr = C^2H^3Br$ gaz $+ HO$ gaz, dég. $+ 7,8$
C^4H^5O gaz $+ HBr = C^4H^5Br$ gaz $+ HO$ gaz, dég. $+ 14,4$

Toutes ces réactions s'effectuent, en effet, directement.

En présence d'un excès d'eau, elles peuvent être à leur tour renversées, avec formation des alcools eux-mêmes; mais toujours en vertu des principes thermochimiques, attendu que la chaleur d'hydratation de l'hydracide changé en hydrate et celle de l'éther changé en alcool concourent au phénomène.

8. J'ai étudié l'*action de la chaleur sur l'éther glycolique*. Ce gaz, chauffé au rouge sombre dans une cloche courbe pendant une demi-heure, double de volume sensiblement, en donnant naissance à des volumes égaux d'oxyde de carbone et de formène :

$$C^4H^4O^2 = C^2O^2 + C^2H^4, \text{ réaction qui dégage} \ldots \quad + 26,2$$

Elle est précédée par une première transformation, qui engendre un liquide très volatil, condensé partiellement dans les parties froides de la cloche, lequel s'évapore ensuite complètement et disparaît pendant le cours de l'opération. C'est probablement de l'aldéhyde, produit

par un premier changement isomérique. La décomposition finale est d'ailleurs la même que j'ai observée il y a quelque temps sur l'aldéhyde pur ([1]). Elle s'opère de la même manière lorsque le gaz est mêlé avec son volume d'hydrogène.

9. Le moment est venu d'examiner les relations entre l'éther glycolique et l'aldéhyde; il s'agit de l'un des cas d'isomérie les plus remarquables qui existent en Chimie : les deux corps étant formés des mêmes éléments, sous la même condensation, mais avec une fonction chimique différente. En général, d'après l'ensemble des faits connus, la perte d'énergie va croissant lorsqu'on passe d'un carbure à un alcool ou à un éther, formés par addition ou substitution des éléments de l'eau; et elle augmente rapidement lorsqu'on fait intervenir des phénomènes d'oxydation, tels que les réactions susceptibles d'engendrer les aldéhydes et les acides. Il serait même facile de calculer les constantes, ou plutôt les valeurs thermiques moyennes, qui caractérisent chacune de ces réactions. Mais, ces valeurs changeant d'une série à l'autre, il me semble préférable d'insister surtout sur le signe et l'ordre de grandeur du phénomène.

Les inductions qui précèdent montrent que la perte d'énergie, depuis les éléments, doit être plus grande pour l'aldéhyde que pour l'éther glycolique. C'est en effet ce que confirme l'expérience, la chaleur de combustion du dernier corps étant notablement supérieure à celle du premier.

En fait,

C^4 (diamant) + H^4 + O^2
$= C^4H^4O^2$ dégage, en formant l'aldéhyde gazeux... +50,5
C^4 (diamant) + H^4 + O^2
$= C^4H^4O^2$ en formant l'éther glycolique gazeux.... +17,7

L'éther glycolique contient donc une réserve d'énergie

([1]) *Annales de Chimie et de Physique*, 5e série, t. VI, p. 472.

bien plus considérable que l'aldéhyde : ce qui explique la grande plasticité du premier corps, son aptitude extrême à se polymériser, constatée par la formation de l'aldol et de ses dérivés, sa faculté de s'unir directement à l'eau et aux acides, parfois même dès la température ordinaire (chlorhydrate d'oxyde d'éthylène).

Observons ici que l'éther glycolique et l'aldéhyde fournissent deux séries parallèles de composés isomères, en s'unissant avec deux molécules acides : les uns sont les éthers biatomiques du glycol, les autres les dérivés biacides de l'aldéhyde, composés moins stables que les éthers.

La métamorphose même de l'éther glycolique en aldéhyde dégagerait $+ 32^{\text{Cal}},8$; ce changement de fonction étant accompagné d'une perte d'énergie, sans changement dans la condensation. Une telle transformation isomérique semble avoir lieu, en effet, sous l'influence de la chaleur, comme il a été dit plus haut ; elle a lieu aussi dans les conditions de l'état naissant. En effet le glycol, sous l'influence du chlorure de zinc, fournit de l'aldéhyde, au lieu d'éther glycolique.

Cela prouve que les transformations par hydratation ou déshydratation, opérées en présence des chlorures métalliques et autres agents modificateurs des corps isomères, ne conduisent pas à des conclusions certaines, en ce qui touche les relations véritables de constitution des corps transformés. En effet, si l'on ne savait pas déshydrater le glycol, autrement que par les chlorures métalliques, on serait induit à conclure la constitution du glycol de celle de l'aldéhyde, en méconnaissant ses relations plus prochaines avec l'éther glycolique.

Dans cet ordre de discussion, les relations thermiques offrent une importance capitale : la constitution de deux corps étant d'autant plus analogue, en général, qu'ils sont formés l'un au moyen de l'autre avec une moindre perte d'énergie.

10. Insistons enfin sur les relations qui existent, d'une part, entre l'éthylène et l'aldéhyde et, d'autre part, entre l'éthylène et l'éther glycolique. L'aldéhyde seul devait être appelé *oxyde d'éthylène;* car il se forme directement, comme je l'ai montré, lorsqu'on oxyde l'éthylène avec ménagement; il en constitue à proprement parler le premier oxyde, l'acide acétique étant le second :

$$C^4H^4 + O^2 = C^4H^4O^2 \text{ (aldéhyde)},$$
$$C^4H^4 + O^4 = C^4H^4O^4 \text{ (acide acétique)};$$

la chaleur même dégagée dans les deux degrés d'oxydation est sensiblement proportionnelle à l'oxygène fixé, lorsqu'on prend tous les corps sous la forme gazeuse : soit + 65,9 pour l'aldéhyde; + 131,1 pour l'acide acétique.

L'éther glycolique ne satisfait pas à ces relations de synthèse directe, car il n'est ni formé par l'oxydation immédiate de l'éthylène, ni susceptible de former de l'acide acétique.

Cependant on peut concevoir, comme il a été dit, que si l'éthylène ne forme pas directement l'éther glycolique, mais l'aldéhyde, c'est que la production de ce dernier corps dégage plus de chaleur. A ce point de vue, on pourrait peut-être assimiler la métamorphose de l'éther glycolique dans l'aldéhyde isomère à celle de certains oxydes métalliques (oxyde de chrome et analogues) en oxydes isomères, formés avec dégagement de chaleur, et qui ont perdu, en même temps qu'une certaine dose d'énergie thermique, une partie même de leur activité chimique.

J'ai poursuivi cette comparaison entre les réactions des oxydes minéraux et celles de l'éther glycolique jusque dans l'étude des combinaisons que l'éther glycolique forme avec les acides et spécialement avec l'acide chlorhydrique : je vais faire connaître mes résultats.

SUR L'ÉTHER CHLORHYDRIQUE DU GLYCOL;

PAR M. BERTHELOT.

1. L'éther glycolique, de même que les alcools et leurs éthers simples, est apte à se combiner directement aux acides et à les saturer, en formant des éthers composés. Cette aptitude est même plus prononcée dans l'éther glycolique que dans le glycol, ou dans les éthers simples des alcools monoatomiques, et cela pour des raisons thermiques faciles à déduire du Mémoire précédent.

En effet, l'union de l'éther glycolique liquide avec un acide ou un autre corps dégage $+ 18^{Cal},9$ de plus que celle du glycol, pris également dans l'état liquide; elle devra donc s'effectuer mieux et plus vite, d'après les principes de la Thermochimie ([1]).

L'avantage de l'éther glycolique sur les éthers dits simples, tels que l'éther éthylique ordinaire, tient à une autre cause : en effet, l'union de l'éther glycolique avec un acide représente une opération chimique unique et immédiate; tandis que, l'éther éthylique étant une molécule doublée, son union avec un acide doit être précédée, ou plutôt accompagnée, par un dédoublement des deux molécules alcooliques accouplées, opération qui absorbe à peu près autant de chaleur que la combinaison proprement dite en dégage, d'après mes mesures.

On conçoit dès lors que l'éther glycolique puisse être rapproché à certains égards des bases proprement dites, comme M. Wurtz a proposé de le faire. Cette analogie est surtout frappante pour la réaction de l'éther glycolique sur l'acide chlorhydrique. Toutefois, même dans ce cas, on

([1]) *Essai de Mécanique chimique*, t. II, p. 455 à 457.

retrouve le caractère progressif de la combinaison opérée en présence de l'eau, comme je le montrerai tout à l'heure; c'est-à-dire l'indice des différences qui séparent en général la formation des éthers de celle des sels. Le rapprochement ne s'étend guère plus loin d'ailleurs, du moins en présence de l'eau; les acides organiques, tels que l'acide acétique, ne s'unissant pas d'une manière notable avec l'éther glycolique en dissolution étendue, pas plus qu'avec l'alcool ou l'éther éthylique.

J'ai soumis ces phénomènes à une étude thermique approfondie.

2. *Union du gaz chlorhydrique avec le gaz éther glycolique.* — Cette union s'opère, comme M. Wurtz l'a montré, immédiatement et à des volumes égaux, en donnant lieu à un chlorhydrate liquide qui se condense. L'expérience rappelle la synthèse du chlorhydrate d'ammoniaque. J'ai fait l'expérience à 21°, en faisant arriver volumes égaux des deux gaz, soit 1^{lit} pour chacun, dans une chambre de verre munie d'un serpentin et plongée dans un calorimètre (ce Recueil, 5e série, t. XIII, p. 13). L'écoulement des gaz étant bien réglé, tout se condense dans la chambre. Cette réaction

$C^4H^4O^2$ gaz + HCl gaz
= $C^4H^5ClO^2$ liquide, a dégagé..... $+36^{Cal},0$

Ce nombre a été contrôlé par une méthode indirecte citée plus loin, un peu moins précise, et qui a fourni +36,1.

La chaleur de formation du monochlorhydrate glycolique peut être rapprochée de celle de l'éther éthylchlorhydrique au moyen de l'éthylène:

$C^4H^4 + HCl + C^4H^5Cl$ liquide, dégage.... +38,4

Mais cette dernière action n'est pas immédiate : la différence tient probablement à ce que l'éther glycolique,

en sa qualité de corps oxygéné, forme d'abord, avec l'acide chlorhydrique, un premier chlorhydrate, analogue aux hydrates et aux alcoolates d'acide chlorhydrique, et qui sert d'intermédiaire à la transformation finale; tandis qu'avec l'éthylène rien de semblable n'est possible.

Quoi qu'il en soit, les chiffres précédents méritent d'être rapprochés de la chaleur de formation du chlorhydrate d'ammoniaque :

$$AzH^3 + HCl = AzH^4Cl \text{ solide, dégage} \ldots\ldots \quad +42,5$$

observons que le chiffre 36,0, relatif au chlorhydrate glycolique, doit être accru de la chaleur de solidification de ce composé.

3. On peut poursuivre les comparaisons jusque dans l'état dissous. Vers 20°, $C^4H^5ClO^2$, en se dissolvant dans une grande quantité d'eau, dégage $+1^{Cal},3$.

J'ai encore trouvé directement, comme il sera dit tout à l'heure,

$$C^4H^4O^2 \text{ très étendu} + HCl \text{ très étendu}$$
$$= C^4H^5ClO^2 \text{ dissous, environ} \ldots\ldots\ldots\ldots \quad +12,4$$

Or, la formation du chlorhydrate d'ammoniaque dans les mêmes conditions dégage $+12,4$.

Les deux chaleurs de formation sont donc comparables, dans l'état dissous aussi bien que dans l'état anhydre.

La réaction de l'acide chlorhydrique étendu sur l'éther glycolique dissous offre des circonstances spéciales et qui méritent d'être décrites. En effet, cette réaction s'opère, non seulement entre les corps anhydres, comme il a été dit plus haut, mais même avec les corps dissous et étendus dans une grande quantité d'eau; contrairement à ce qui arrive pour l'acide chlorhydrique et l'alcool ordinaire. Si l'on mélange les dissolutions des deux composants, chacun dissous dans 2^{lit} d'eau environ pour $1^{éq}$ du corps, on observe qu'il se produit un dégagement de chaleur assez faible dans

les premières secondes, à tel point qu'on pourrait penser qu'il n'y a pas combinaison. Mais ce dégagement s'accroît peu à peu et se prolonge pendant une demi-heure environ, temps au bout duquel la marche du refroidissement du calorimètre devient identique avec celle de l'instrument rempli du même poids d'eau : ce qui indique une réaction accomplie.

La quantité de chaleur dégagée dans ces conditions a été calculée de la manière ordinaire; quoique les limites d'erreur soient plus grandes en opérant ainsi, que dans une réaction instantanée. J'ai trouvé, dans les conditions ci-dessus : $+13,4$, pour la réaction opérée à équivalents égaux.

Cette quantité a été contrôlée par la réaction de la potasse, laquelle détruit immédiatement le composé dissous en dégageant $+0^{Cal},3$. La somme $13,4+0,3=13,7$ représente bien la chaleur de combinaison de la potasse et de l'acide chlorhydrique.

La chaleur dégagée par la formation même du chlorhydrate glycolique varie d'ailleurs avec la dilution. Avec des liqueurs dix fois aussi étendues, j'ai trouvé seulement $+12,4$, chiffre cité plus haut. Ce dernier chiffre peut être contrôlé en le rapprochant de la chaleur de formation du même composé par l'éther anhydre et en tenant compte des chaleurs de dissolution dans l'eau des composants et du composé. On a ainsi

$$+36,0-17,4-7,6+1,3=+12,3.$$

4. La formation du glycol monochlorhydrique, même en présence de grandes quantités d'eau, rend compte de certaines réactions remarquables entre l'éther glycolique et les chlorures métalliques observées par M. Wurtz. En effet, pourvu qu'un chlorure métallique éprouve de la part de l'eau un commencement de décomposition, l'acide chlorhydrique résultant s'unira ensuite avec l'éther glycolique,

et il résultera de là divers équilibres, réglés à la fois par la chaleur de formation des chlorures et oxychlorures métalliques et par le degré de dissociation des hydrates et des oxychlorures en présence de l'eau. On pourra donc obtenir un déplacement plus ou moins partiel de l'oxyde métallique par l'éther glycolique, agissant à la façon d'une base véritable.

A froid et avec des solutions étendues, ces déplacements n'ont pas lieu avec les bases alcalines proprement dites, celles-ci décomposant, au contraire, le glycol chlorhydrique comme il a été dit. Avec le chlorure de magnésium même ($1^{éq} = 47^{gr},5$ dissous dans 2^{lit}), il n'y a point réaction à froid, quoique cette action ait lieu à chaud et avec des liqueurs concentrées, en raison de la formation des oxychlorures et de la dissociation du sel. Le chlorhydrate d'ammoniaque étendu n'est pas non plus décomposé à froid d'une manière appréciable par l'éther glycolique.

5. L'aptitude de l'éther glycolique à s'unir immédiatement avec l'acide chlorhydrique étendu s'étend sans doute aux autres hydracides; mais elle ne se retrouve plus avec les acides organiques. L'acide acétique étendu, par exemple, mis en présence d'une solution aqueuse d'éther glycolique, n'a donné lieu à aucun effet thermique notable, et l'essai alcalimétrique, exécuté avec les ménagements nécessaires, a montré que, même au bout de vingt-quatre heures, la combinaison n'avait pas commencé à s'accomplir. Ceci montre que l'éther glycolique n'est pas assimilable aux bases proprement dites; car il ne se combine pas en général avec les acides, et sa réaction, même sur l'acide chlorhydrique, s'effectue seulement avec le concours du temps.

6. Examinons enfin la formation des éthers chlorhydriques du glycol, depuis le glycol lui-même, afin de la comparer avec celle des éthers chlorhydriques des alcools mono-atomiques. Un premier fait utile à noter, c'est que le glycol chlorhydrique ne se forme pas, du moins immé-

diatement, avec le glycol et l'acide chlorhydrique étendu. En effet, le mélange des deux dissolutions ($1^{éq}$ de chaque corps dissous dans 2^{lit}) ne donne lieu qu'à des effets thermiques insignifiants. Cependant la chaleur même de formation du glycol monochlorhydrique est facile à calculer depuis le glycol, d'après les chiffres que j'ai donnés.

En effet l'on a, depuis les éléments :

C^4(diamant) + H^5 + Cl + O^2 = $C^4H^5ClO^2$ liq., dég. $+81^{Cal},8$
» le composé dissous................ $+83^{Cal},1$

On déduit de là

$C^4H^6O^4$ liq. + HCl gaz
= $C^4H^5ClO^2$ liq. + H^2O^2 liq., dégage....... $+17^{Cal},1$

or

$C^4H^6O^2$ liq. + HCl gaz
= C^4H^5Cl liq. + H^2O^2 liq., dégage....... $+21^{Cal},0$

Avec l'alcool méthylique, on a $+11^{Cal},9$ pour la formation de l'éther méthylchlorhydrique gazeux, quantité qui deviendrait du même ordre que les deux précédentes si l'on y ajoutait la chaleur de liquéfaction de cet éther, pour tout rendre comparable.

On voit donc que la chaleur de formation du glycol monochlorhydrique pur, depuis le glycol, est comparable à celle des éthers des alcools mono-atomiques.

Tous les corps dissous, elle deviendrait — 0,6, c'est-à-dire comparable à celle des éthers des autres acides, rapprochement digne aussi d'intérêt.

Il conviendrait d'étendre ces comparaisons jusqu'à l'éther dichlorhydrique du glycol (liqueur des Hollandais); malheureusement je n'ai pas réussi jusqu'ici à en mesurer la chaleur de formation. On sait que la synthèse de ce corps donne lieu à des produits multiples, engendrés en vertu d'une substitution chlorée plus avancée.

7. Le glycol monochlorhydrique peut être, à plus d'un

titre, regardé comme un véritable alcool modifié par substitution chlorée; ce qui lui communique, suivant la règle générale, une fonction éthérée juxtaposée avec sa fonction primitive. Donnons à ce point de vue la chaleur dégagée par la substitution supposée

$C^4H^6O^2$ liq. + $Cl^2 = C^4H^5ClO^2$ liq. + HCl gaz, dégage.. + 33,3

Ce chiffre est précisément du même ordre de grandeur que la chaleur dégagée par la transformation du formène en éther méthylchlorhydrique, + 32,0; mais il est plus faible que le chiffre analogue obtenu pour l'éther éthylchlorhydrique (+ 54,8).

Donnons encore la formation bien connue du glycol chlorhydrique au moyen de l'acide hypochloreux étendu:

C^4H^4 + $HClO^2$ étendu = $C^4H^5ClO^2$ étendu, dégage.. + 66,9

Celle du glycol avec l'éthylène et l'eau oxygénée :

$C^4H^4 + H^2O^4 = C^4H^6O^4$ étendu, dégage.... + 105,1

quantité un peu plus que double de la chaleur (— 40) absorbée par la réaction réciproque qui changerait l'alcool méthylique en méthyle :

$$C^2H^4O^2 - HO^2 = C^2H^3.$$

Mais l'union du méthyle et de l'eau oxygénée n'a pas lieu directement; tandis que la formation du glycol est effective.

SUR L'ALCOOLATE DE CHLORAL;

PAR M. BERTHELOT.

1. J'ai entrepris l'étude thermique de l'alcoolate de chloral ([1]) et spécialement la mesure de la chaleur dégagée

([1]) Voir mes *Recherches sur l'hydrate de chloral* (*Annales de Chimie et de Physique*, 5e série, t. XII, p. 536, et t. XX, p. 521.)

par l'union de l'alcool et du chloral, donnant naissance à ce composé sous les trois états solide, liquide et gazeux. J'ai opéré sur un échantillon très pur, préparé il y a quatre ans à mon intention par le regretté Personne et que j'avais conservé depuis cette époque, de façon à l'amener à un état physique stable.

2. L'état initial étant ainsi défini, il s'agissait de choisir un état final toujours identique à lui-même, précaution que les variations de constitution physique et chimique de cet ordre de composés ([1]) rendent indispensable : j'ai adopté le même état final que pour l'hydrate de chloral, celui de la dissolution aqueuse étendue. J'ai montré précédemment qu'un tel état est toujours identique à lui-même pour l'hydrate de chloral : car ce composé dégage une quantité de chaleur constante, soit $+13^{Cal},15$ à $16°$, en éprouvant une même transformation chimique, par la potasse étendue ([2]). Or, j'ai vérifié qu'il en est de même de l'alcoolate de chloral en dissolution.

Par exemple, j'ai trouvé à 14°, le composé dissous dans 25 fois son poids d'eau et traité, à l'instant même, par la potasse étendue :

		Cal
$C^4HCl^3O^2, C^4H^6O^2$,	conservé intact depuis quatre ans.	+ 13,34
»	chauffé à 35°, refroidi lentement et dissous.................	+ 13,37
»	chauffé à 101°, coulé dans l'eau et dissous brusquement......	+ 13,35
»	chauffé à 108°...............	+ 13,36

La solution aqueuse d'alcoolate de chloral peut donc être regardée comme toujours identique à elle-même, quel que soit l'état antérieur de l'alcoolate isolé.

3. Ceci posé, j'ai obtenu la chaleur de formation du

([1]) *Annales de Chimie et de Physique*, 5e série, t. XII, p. 539.
([2]) *Id.*, t. XII, p. 543.

composé, à diverses températures et dans des conditions diverses, telles que les suivantes :

1° Alcoolate solide, conservé intact depuis quatre ans;

2° Alcoolate solide. chauffé récemment à une température inférieure à celle de sa fusion, en se gardant d'aucune surchauffe locale;

3° Alcoolate liquide, un peu au-dessus de sa fusion ;

4° Alcoolate liquide, vers son point d'ébullition ;

5° Alcoolate gazeux.

L'alcoolate solide ou liquide était pris sous un poids connu et chauffé dans un tube de verre, sa température donnée par un thermomètre sensible; on plaçait le corps liquide au-dessus du calorimètre et on perçait le tube, de façon à faire écouler immédiatement le liquide dans l'eau : on les recevait sur une feuille de platine suspendue au sein du calorimètre, afin d'éviter qu'il ne se solidifiât au fond de l'instrument; puis on l'y dissolvait à l'aide de l'écraseur.

Quant à l'alcoolate gazeux, il était condensé directement et dissous dans l'eau du calorimètre, de façon à céder sa chaleur totale à celle-ci, conformément à la marche suivie pour l'hydrate de chloral (ce Recueil, 5e série, t. XII, p. 547).

4. *Chaleur de formation de l'alcoolate de chloral solide, à* 14°. — D'une part, la dissolution de l'alcoolate de chloral dans vingt-cinq fois son poids d'eau à 14° donne lieu à un phénomène thermique sensiblement nul.

D'autre part, on trouve un effet thermique nul, en mélangeant, à équivalents égaux et sous la même dilution, des solutions aqueuses de chloral et d'alcool, faites séparément.

Ceci étant constaté, la chaleur de combinaison de l'alcool et du chloral pur, formant l'alcoolate, est précisément égale à la somme des quantités de chaleur dégagées

par la dissolution de ces deux corps, pris séparément, dans la même proportion d'eau : soit,

$$C^4HCl^3O^2 \text{ liq.} + C^4H^6O^2 \text{ liq.}$$
$$= C^4HCl^3O^2, C^4H^6O^2 \text{ cristall. dég.} \quad +2,5+11,9=+14^{Cal},4$$

Cette quantité surpasse notablement la chaleur de formation de l'hydrate de chloral à la même température : soit $+12^{Cal},1$.

5. Il résulte de là que l'alcool, mis en présence de l'hydrate de chloral en proportion équivalente, doit déplacer l'eau pour former de l'alcoolate de chloral, en dégageant $+2^{Cal},3$:

$$C^4HCl^3O^2, H^2O^2 + C^4H^6O^2 = C^4HCl^3O^2, C^4H^6O^2 + H^2O^2.$$

C'est, en effet, ce que Personne a observé : l'un des procédés de préparation de l'alcoolate étant fondé précisément sur la distillation de l'hydrate de chloral, mélangé avec l'alcool absolu ; réaction prévue par les principes thermochimiques, mais en opposition formelle avec les lois de Berthollet. En effet, d'une part, le corps le moins volatil, l'eau, est déplacé par le corps le plus volatil, l'alcool; et, d'autre part, c'est la combinaison la moins volatile (vers 115°), l'alcoolate, qui se forme et distille, tandis que l'hydrate, plus volatil (97°), se décompose. Cependant, la réaction exige un excès d'alcool pour devenir totale, en raison de la dissociation partielle de l'alcoolate.

6. Au contraire, en présence d'un grand excès d'eau et dans les conditions qui vont être décrites, la réaction peut être renversée, comme il arrive en général dans les dissociations. Il suffit de jeter des cristaux de l'alcoolate dans une grande masse d'eau pour les voir blanchir et devenir opaques, en se changeant dans l'hydrate, qui tombe au fond du vase.

C'est que l'alcoolate renferme, même à la température

ordinaire, ainsi qu'il sera dit tout à l'heure, quelque dose de chloral anhydre et d'alcool libres, constituant avec l'alcoolate lui-même un système en équilibre. En présence de l'eau, le chloral libre forme alors de l'hydrate solide, qui demeure mélangé à la masse cristalline; tandis que l'alcool se diffuse dans l'eau. L'alcool et le chloral étant ainsi éliminés, quoique par des voies différentes, l'alcoolate pur ne peut subsister intégralement : il régénère quelque dose de chloral anhydre et d'alcool, qui s'éliminent encore, et l'action se poursuit jusqu'à décomposition totale.

S'il en est ainsi, on doit observer un léger dégagement de chaleur vers 14° : en effet, la formation de l'hydrate solide (+ 12,1), jointe à la dissolution de l'alcool dans une grande quantité d'eau (+ 2,5), dégage en tout + $14^{Cal},6$; somme un peu supérieure aux 14,4 absorbées dans la décomposition de l'alcoolate. Cette prévision est vérifiée par l'expérience : le thermomètre calorimétrique s'élevant de quelques centièmes de degré, lorsqu'on projette 1 partie d'alcoolate dans 20 à 25 parties d'eau. Mais ce dégagement de chaleur est transitoire, et la dissolution ultérieure de l'hydrate, formé temporairement, ramène bientôt le thermomètre à son point de départ.

7. *Chaleur de formation de l'alcoolate de chloral liquide vers* 50°, *c'est-à-dire près du point de fusion.* — La température de fusion indiquée pour l'alcoolate de chloral serait 46°; en réalité, ce corps entre en fusion vers 42° et devient alors complètement liquide, à l'exception de quelques cristaux fins, constitués peut-être par un autre composé, lesquels flottent dans le liquide et disparaissent seulement à 46°. Pour connaître sa chaleur de formation dans l'état liquide, à 50° par exemple, j'ai mesuré la chaleur totale développée par le corps pris à cette température et dissous dans l'eau à 14°. Cette quantité, comparée avec la somme des quantités de chaleur abandonnée par le chloral et par l'alcool, pris

séparément entre 50° et 14°, puis dissous dans la même proportion d'eau froide, fournit la chaleur dégagée par l'alcool et le chloral combinés à 50° : car cette dernière est la différence entre les chaleurs mises en jeu dans les deux cycles qui partent, l'un des deux corps libres, l'autre des deux corps combinés, pour aboutir à l'état final identique.

Trois déterminations faites sur la dissolution de l'alcoolate de chloral pris à 50° ont donné en moyenne : $+7^{Cal},08$ dégagées. D'autre part, l'alcool et le chloral, d'après leurs chaleurs spécifiques, fournissent pour le même intervalle : $+2^{Cal},45$; en y ajoutant les dissolutions, on obtient $+16,85$. On a donc vers 50°

$$C^4HCl^3O^2 \text{ liq.} + C^4H^6O^2$$
$$= C^4HCl^3O^2, C^4H^6O^2 \text{ liq., dégage : } +16,85 - 7,08 = +9,77.$$

C'est une diminution d'un tiers sur la chaleur de combinaison à 14°.

8. *Chaleur de formation de l'alcoolate de chloral liquide à 105°, près du point d'ébullition.* — On a trouvé, tout calcul fait : $+8,5$.

9. *Chaleurs spécifiques et chaleur de fusion de l'alcoolate de chloral.* — Les calculs précédents ont été établis d'après la quantité totale de chaleur abandonnée par l'alcoolate depuis l'état liquide jusqu'à l'état dissous, sans qu'il y eût lieu de se préoccuper de la constitution réelle du corps dans ces deux états. Il n'en est pas de même de la mesure des chaleurs spécifiques sous les états solide et liquide, et de celle de la chaleur de fusion. En effet, la définition de ces quantités suppose, d'une part, que l'état physique du corps, dans l'état solide, est toujours identique à lui-même; et, d'autre part, que le travail accompli pendant l'échauffement est purement physique, c'est-à-dire qu'il ne se produit aucune dissociation. Autrement le travail chimique de recombinaison, accompli pendant

le refroidissement, donnera lieu à une certaine dose de chaleur, qui s'ajoutera à la chaleur dégagée par les travaux d'ordre purement physique : cet effet se traduira par une chaleur spécifique apparente trop forte. En outre, celle-ci variera si la recombinaison n'est pas instantanée, ou les états physiques identiques. Or, c'est précisément ce qui arrive pour l'alcoolate de chloral.

Dans l'état liquide, la chaleur spécifique de ce corps entre 105° et 50° a été trouvée égale à 0,509 ; soit 98,5 pour la chaleur moléculaire; au lieu de 73 environ qui représente la somme de celles de l'alcool et du chloral : cet excès d'un tiers accuse la dissociation du système.

Dans l'état solide, entre 37° et 14°, j'ai obtenu, pour la chaleur spécifique apparente, les trois valeurs 0,498, 0,609 et 0,720; valeurs dont la discordance s'explique parce qu'elles comprennent à la fois une portion de la chaleur de fusion et une portion de la chaleur de dissociation. En effet, l'alcoolate éprouve dès 37° un ramollissement considérable; en même temps, quelque dose d'alcool commence à se séparer, de façon à déterminer la formation d'une portion liquide, ou plutôt dissout, lorsqu'on prolonge longtemps l'échauffement.

J'avais déjà observé des variations analogues dans la chaleur spécifique apparente de l'hydrate de chloral récemment solidifié [1]; mais ces variations ne se produisaient pas lorsqu'on prenait soin de ne pas refondre l'hydrate avant la détermination : de telle façon qu'il n'y avait pas alors d'excès dû à la diversité des états physiques ou à la dissociation, la chaleur spécifique du corps solide anciennement préparé étant constante.

Il n'en est pas de même pour l'alcoolate; ce qui ne me permet d'en définir ni la chaleur spécifique solide, ni la chaleur de fusion. Cependant, pour donner une idée de

(1) *Essai de Mécanique chimique*, t. I, p. 283

la grandeur de cette dernière, je dirai que, si l'on admet, par hypothèse, pour la chaleur spécifique vraie, le chiffre 0,244, déduit de la théorie de M. Kopp ([1]) sur les composés solides, la chaleur de fusion rapportée au poids moléculaire serait $+4^{Cal},65$, valeur assez voisine de celle de l'hydrate (+ 5,2).

10. *Chaleur de formation de l'alcoolate de chloral gazeux.* — J'ai essayé de mesurer cette quantité par la même méthode que j'ai déjà appliquée à l'hydrate de chloral; c'est-à-dire en condensant et en dissolvant dans l'eau du calorimètre la vapeur du composé. Cette méthode est indépendante de toute mesure de la chaleur spécifique de l'alcoolate et de toute hypothèse relative à la constitution de sa vapeur. Elle est irréprochable pour l'hydrate, parce que les deux composants, eau et chloral, réduits en vapeur et condensés dans l'eau, conservent leurs proportions relatives : ainsi que je l'ai démontré en mesurant la chaleur dégagée par la réaction de la potasse sur la dissolution finale. La même épreuve, appliquée à la vapeur d'alcoolate de chloral, montre que cette vapeur renferme au début un peu plus d'alcool que de chloral. Par exemple, un poids égal au poids moléculaire, traité par la potasse après condensation dans l'eau, a dégagé : $+12^{Cal},93$ et $+11^{Cal},77$, au lieu de $+13^{Cal},3$; dans deux essais successifs faits sur les produits successifs de la distillation fractionnée d'un même échantillon. Il résulte de ces chiffres que la première vapeur renfermait 3 centièmes de son poids d'alcool en excès sur les proportions de l'alcoolate; la seconde, 11 centièmes. En fait, le point d'ébullition de l'alcoolate n'est pas d'ailleurs très fixe : il varie de 115° à 117° et au delà.

Cependant, il est facile de tenir compte de ce petit excès d'alcool dans le calcul de la chaleur de vaporisation,

---

([1]) Même ouvrage, t. I, p. 489.

en retranchant du chiffre observé la chaleur abandonnée par cet excès d'alcool, depuis 115° jusqu'à 16°, dissolution comprise, et en rapportant la chaleur qui reste au poids moléculaire (193gr,5) de l'alcoolate. J'ai trouvé ainsi, par deux expériences directes, la chaleur totale abandonnée réellement par une molécule d'alcoolate de chloral gazeux, depuis 115° jusqu'à 16°, le système final étant dissous, soit + 36Cal,0 (1).

Or, l'alcool et le chloral séparés, depuis l'état gazeux à 115° jusqu'à l'état dissous et mélangés, à 16°, abandonnent + 37Cal,57 (2). La différence, soit + 1Cal,6, représente la chaleur dégagée par l'union de la vapeur d'alcool et de la vapeur de chloral, à 115°.

Il y a donc un dégagement de chaleur notable dans cette réunion, aussi bien que dans la réunion de la vapeur d'eau et de la vapeur de chloral; mais ce dégagement ne répond qu'à une combinaison incomplète, la vapeur résultante formant un système partiellement dissocié, d'après les observations précédentes.

11. Le Tableau suivant résume les chaleurs de formation de l'alcoolate et de l'hydrate de chloral, à diverses températures et sous différents états.

---

(1) La *chaleur de vaporisation* de l'alcoolate serait + 22,5; sensiblement la même que celle de l'hydrate : + 21,9.

(2) L'alcool (46gr) abandonne entre 115° et 16°, depuis l'état gazeux et d'après les données directes de Regnault (114° — 21°) : + 12Cal,42, sa dissolution dans l'eau à 16° (d'après mes mesures à 13°) : + 2,42; en tout + 14Cal,84.

Le chloral (147gr,5) abandonne entre 99° et 16°, depuis l'état gazeux jusqu'à l'état dissous a 16° (d'après mes mesures directes à 18°,5) : + 22,25; il faut y joindre la chaleur cédée par le chloral gazeux de 115° à 99°, quantité que l'on peut évaluer à + 0Cal,48, en admettant la chaleur spécifique du gaz égale à la somme de celle de l'oxyde de carbone et du chloroforme; cette quantité n'est d'ailleurs qu'une petite fraction de la somme totale, laquelle est égale à : + 22Cal,73.

L'alcool et le chloral gazeux, pris à 115° et dissous séparément dans l'eau froide, puis mélangés dans cet état (ce qui ne dégage rien d'après l'expérience) développent en tout : + 14,84 + 22,73 = + 37Cal,57.

	Alcoolate de chloral.	Hydrate de chloral.
Composé solide à 14°	+14,4	+12,2
Composé liquide vers 50°, près du point de fusion	+ 9,8	+ 7,3
Composé liquide près du point d'ébullition	+ 9,0	+ 6,2
Composé et composants gazeux (pression $0^{m},76$)	+ 1,6	+ 2,0

SUR UN NOUVEL APPAREIL POUR LA DÉTERMINATION DES CHALEURS SPECIFIQUES;

PAR M. W. LOUGUININE.

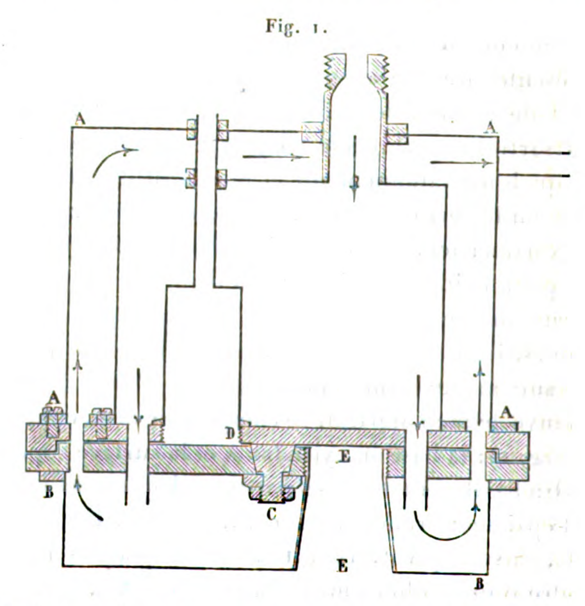
Dans la détermination des chaleurs spécifiques il entre deux éléments également importants desquels dépend la précision de l'expérience. Il s'agit de connaître exactement la température du corps étudié au moment où il tombe dans le calorimètre à eau ou à glace; il s'agit également d'établir ce dernier de manière à pouvoir mesurer avec une grande précision la chaleur cédée par le corps. Le calorimètre à glace de Bunsen ainsi que ses modifications ont été construits dans le but d'arriver à une plus grande précision sous ce dernier rapport. Les perfectionnements des temps derniers ont surtout porté de ce côté. Ayant à exécuter quelques déterminations de chaleurs spécifiques, je me suis servi d'abord du grand appareil Regnault qui, quoique très parfait, n'en présente pas moins quelques inconvénients. L'échauffement du corps dans l'étuve exige un temps fort long, près de trois heures; la chute de la corbeille contenant la substance à étudier n'est pas automatique, vu la grande

hauteur dont elle a lieu ; l'expérimentateur tenant le fil qui supporte la corbeille, tout dépend de l'habileté de ce dernier et il est très difficile d'arriver à ce que les chutes de la corbeille jusqu'au calorimètre soient effectuées dans des temps égaux, condition indispensable pour que les expériences donnent des résultats concordants. En un mot, on ne connaît pas avec précision la vraie température du corps au moment où il plonge dans le calorimètre. Ces inconvénients m'ont porté à étudier l'étuve Neumann qui ne présente presque aucune de ces causes d'incertitude, et c'est de la considération attentive de cet instrument qu'est sorti l'appareil auquel je me suis arrêté et qui, après quelques tâtonnements et modifications, m'a donné, comme on le verra plus loin, des résultats assez précis. Je dois exprimer ici ma profonde gratitude à MM. Golaz père et fils pour l'aide intelligente qu'ils m'ont prêtée dans la construction de mon appareil; je doute que, sans leur concours, il fût si rapidement arrivé à la forme à laquelle je me suis arrêté actuellement.

L'étuve de mon appareil se compose de deux cylindres A et B (*fig.* 1); la base du cylindre A et la surface supérieure du cylindre B sont fermées par des plaques de laiton de 8^{mm} d'épaisseur, rodées l'une contre l'autre. Un écrou central C, faisant pivot, réunit les deux plaques et fait du cylindre B un prolongement du cylindre A. Excentriquement à ce pivot, la plaque du cylindre A est percée par une ouverture circulaire aux parois de laquelle est soudée la chambre D destinée à recevoir le corps à échauffer qui repose sur la plaque inférieure; un canal vertical sert de prolongement à cette chambre et reçoit la tige du thermomètre de l'étuve. La plaque du cylindre B est également percée par une ouverture circulaire symétrique par rapport à la chambre D; cette ouverture termine un canal E légèrement évasé par le bas, qui traverse le cylindre inférieur.

Le cylindre A est porté par deux tourillons posés sur les montants latéraux F (*fig.* 2 d'ensemble); le cylindre B est mobile autour du point central C; on peut, en lui imprimant un mouvement de rotation, amener l'ouverture de la plaque inférieure et le canal E en face de la chambre D et produire ainsi la chute du corps échauffé qui se trouve placé dans cette dernière : le corps tombe dans le

Fig. 1.



calorimètre qui se trouve en ce moment sous l'appareil. La vapeur qui sert à l'échauffement de l'étuve est produite dans la chaudière E (*fig.* 2 d'ensemble); le tube J l'amène dans la partie supérieure du cylindre A d'où elle passe dans le cylindre inférieur B; elle remonte par les parois latérales qui garantissent l'étuve contre le refroidissement, et finalement le tube G ramène cette vapeur au réfrigérant qui surmonte la chaudière E. Une partie de la vapeur se condense dans le cylindre inférieur B; un tube ramène l'eau ainsi formée dans la chaudière E.

Pour plus de précaution contre le refroidissement de l'extérieur, l'étuve est entourée de tous côtés d'une enveloppe de feutre et est cousue dans du cuir; les rebords des plaques rodées sont recouverts d'une ceinture de feutre également cousue dans du cuir.

Enfin l'ouverture inférieure du canal E est fermée durant l'expérience par un bouchon de liège appliqué contre la base du cylindre B et soutenu par en bas à l'aide d'un ressort en spirale, comme on le voit dans la figure d'ensemble. Cette fermeture a pour but d'éviter le refroidissement des plaques rodées, par l'air qui pénètre dans le canal E. Je la trouve utile, quoique le refroidissement ne puisse dans aucun cas porter sur la plaque inférieure sur laquelle repose le corps à échauffer, mais seulement sur un endroit de la plaque supérieure dans laquelle est découpée la chambre D.

L'étuve est portée, comme il a été dit plus haut, par deux supports latéraux fixés sur une table de chêne. Des pièces spéciales supportent la chaudière. Deux écrans K et L garantissent le calorimètre contre l'influence de l'étuve et de la chaudière; ces écrans sont formés de cadres de bois sur les deux côtés desquels sont collées des feuilles de carton. Au milieu de la table est disposé longitudinalement un rail en bois recouvert d'une bande de laiton, sur lequel se meut le calorimètre. Ce dernier M a une capacité de 120^{cc}; il est muni d'un agitateur et d'un bec N destiné à recevoir le thermomètre placé dans une position inclinée. Le calorimètre est isolé au milieu d'une enceinte également en laiton portée par le chariot O, qui peut glisser sur le rail de la planche. Le chariot porte un support destiné à soutenir le thermomètre. Dans le fond du calorimètre on soude un fil de laiton (*fig.* 3) destiné à faire que le corps tombant dans le calorimètre reste dans une position centrale. On opère à l'aide de cet appareil de la manière suivante : on tâche de donner aux corps à

étudier une forme se rapprochant de la sphère; il faut, dans tous les cas, éviter qu'ils aient une forme anguleuse : ceci est nécessaire pour se préserver des pertes d'eau du calorimètre au moment où le corps s'y plonge. S'il s'agit d'un métal ou d'un autre corps solide, facile à travailler, je lui fais donner la forme d'une balle sphérique; s'il s'agit d'une poudre ou d'un corps incapable de prendre la forme voulue, d'un corps cristallin, par exemple, etc., je me sers d'une sphère creuse en laiton très peu épaisse de paroi et composée de deux moitiés qui se vissent l'une sur l'autre, comme l'indique la *fig.* 4. La chaleur spécifique de cette enveloppe est déterminée à l'avance avec beaucoup de soin, son poids est connu; on la remplit de la matière à étudier, dont on détermine le poids, et on opère comme avec la sphère massive, à cette différence près que l'expérience dure plus longtemps.

A froid l'adhérence des deux plaques rodées des cylindres A et B est si grande, qu'il est difficile de faire tourner le cylindre B autour du point C; pour y arriver facilement on chauffe la chaudière, et ce n'est que quand la circulation de la vapeur est établie qu'on peut faire tourner facilement le cylindre B à l'aide d'une manivelle de manière à amener le canal E en face de la chambre D; on introduit alors le corps à étudier (sous forme sphérique) dans la chambre D, que l'on referme en retournant le cylindre B; on fixe le thermomètre dans le canal de l'étuve et on attend que le corps à étudier prenne la température de la vapeur d'eau. On verse dans le calorimètre à peu près 100^{cc} d'eau, on met en place le thermomètre du calorimètre ainsi que les deux écrans préservateurs K et L. Au bout d'une heure pour les métaux, d'une heure et demie pour les sphères contenant la matière à étudier à l'état de grains, on peut être sûr que la substance a pris la température de la vapeur d'eau. On commence l'expérience par l'observation du thermomètre de l'étuve ainsi

que du thermomètre qui sert à déterminer la température du milieu de la tige qui ressort de l'étuve, dont on note la longueur, de manière à avoir tous les éléments nécessaires pour faire la correction pour la partie de la tige du ther-

Fig. 2. Fig. 3.

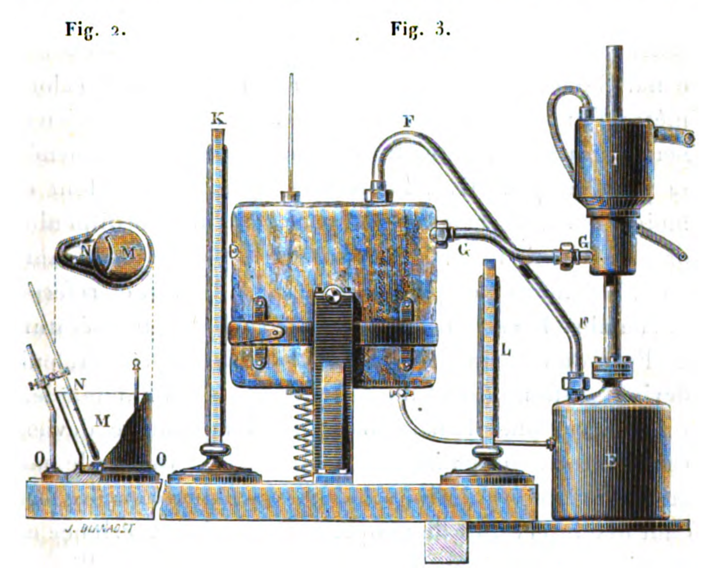
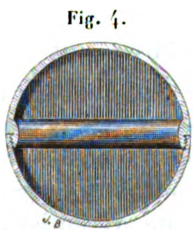


Fig. 4.



momètre qui sort de l'étuve. On observe également le baromètre ainsi que son thermomètre; ceci fait, on agite l'eau du calorimètre et on commence les observations du thermomètre qui y plonge. Ces observations se font toutes les trente secondes, à l'aide d'une lunette fixée sur un support spécial qui permet d'incliner la lunette de ma-

nière à pouvoir suivre facilement la marche du thermomètre, qui, comme je l'ai dit plus haut, a une position inclinée. Au dixième intervalle de temps, on enlève l'écran, ainsi que le bouchon obturateur du canal E; on avance en même temps le calorimètre sous l'étuve, on fait tourner le cylindre inférieur B de manière à amener le canal E sous la chambre D : le corps tombe dans le calorimètre d'une hauteur d'à peu près $0^m,08$ sans produire de perte d'eau; le calorimètre est immédiatement ramené à sa position primitive. Toutes ces opérations se font en moins de vingt secondes et on peut, sans aucune difficulté, observer le thermomètre à l'intervalle de temps suivant; on a, en même temps, remis en place l'écran et refermé la chambre D en tournant le cylindre B. La température de l'eau du calorimètre monte d'abord rapidement, puis devient stationnaire et finalement s'abaisse d'une manière irrégulière, puis l'abaissement de température devient égal pour des intervalles de temps égaux. Depuis le moment où cette régularité s'établit, on observe encore pendant dix intervalles de temps, après quoi l'expérience est terminée. Quand on opère avec des corps métalliques, c'est à peine si deux intervalles de temps sont nécessaires pour obtenir le refroidissement régulier; pour les corps mauvais conducteurs de la chaleur, par exemple l'ébonite qui a été étudiée par moi, il faut pour y arriver cinq et même dix intervalles de temps. Comme il a été dit plus haut, j'ai toujours donné aux corps que j'étudie la forme sphérique; grâce à cette précaution, il n'y a pas de perte d'eau du calorimètre lors de la chute du corps. Les expériences faites à blanc m'ont démontré que l'échauffement du calorimètre par l'effet de l'étuve est inappréciable au moins pour un thermomètre dont le degré est divisé en 20 parties et dont on observe encore le $\frac{1}{200}$ de degré. Je me suis convaincu également par expérience que la température est absolument égale à différentes hauteurs de la

chambre D. La température donnée par le thermomètre plongeant dans la chambre D est approximativement celle qui correspond à l'ébullition de l'eau sous la pression barométrique qu'on observe au moment de l'expérience à 0°,05 près. Dans cette comparaison, c'est la température de l'étuve qui a été toujours un peu supérieure ; elle a été calculée, pour la partie de la tige qui ressort de l'étuve, d'après la formule 0,000135 à $(T_1 - T)$. Je n'observais ordinairement que le baromètre; je calculais d'après lui la température d'ébullition de l'eau et admettais que cette température était celle de la chambre D et du corps étudié.

Comme l'abaissement de température du corps plongeant dans le calorimètre était à peu près de 80°, l'erreur provenant de cette cause ne dépassait pas $\frac{1}{1600}$. Je crois devoir attribuer à une imperfection de la formule de correction pour la partie de la tige ressortant de l'étuve le fait que la température indiquée par le thermomètre plongeant dans la chambre D a toujours été trouvée un peu supérieure à celle indiquée pour la vapeur d'eau à la pression barométrique de l'expérience. Dans toutes ces expériences, je n'ai jamais observé de pertes de vapeur entre les plaques rodées des cylindres A et B.

J'ai déterminé, à l'aide de mon appareil, les chaleurs spécifiques de plusieurs substances déjà étudiées par M. Regnault, de manière à pouvoir juger de la précision des résultats auxquels j'arrivais; j'ai étudié également celles d'alliages, du bronze d'aluminium, du laiton et d'un corps mauvais conducteur de la chaleur, l'ébonite, ainsi que d'un corps en grain renfermé dans la sphère creuse.

(*a*) *Chaleur spécifique de Ag chimiquement pur.*

(1)	0,05741	moyenne = 0,05722.
(2)	0,05692	
(3)	0,05734	

Pour comparer la concordance des résultats obtenus, je citerai les expériences que M. Regnault a faites sur le même corps.

(1)	0,05739	
(2)	0,05691	
(3)	0,05685	moyenne = 0,05701.
(4)	0,05679	
(5)	0,05712	

Comme on le voit, la différence entre les déterminations isolées est moindre dans mes expériences que dans celles de M. Regnault, ce qui s'explique par la chute automatique du corps échauffé, qui se fait toujours dans le même intervalle de temps. Les moyennes sont à peu près les mêmes.

(*b*) *Chaleur spécifique de l'aluminium.*

L'analyse a donné pour l'échantillon étudié, en centièmes :

Al.....	99,01
Fe.....	0,96
	99,97

(1)	0,21815	
(2)	0,21871	moyenne = 0,218107.
(3)	0,21746	

Les échantillons étudiés par M. Regnault ont été moins purs que celui dont je disposais, et c'est à l'aide d'un calcul qu'il est arrivé à donner pour la chaleur spécifique de l'aluminium un nombre très voisin de celui tiré de mes expériences.

J'ai étudié dans un but d'application la chaleur spécifique d'un bronze d'aluminium pour lequel l'analyse m'a donné :

	Al pour 100.	
(1)	11,29	moyenne = 11,31
(2)	11,32	

Le reste n'était que du Cu.

	Chaleur spécifique.	
(1)	0,10423	
(2)	0,10420	moyenne = 0,10432,
(3)	0,10453	

nombre un peu inférieur à celui qu'exige la loi donnée par M. Regnault pour la chaleur spécifique des alliages (moyenne des chaleurs spécifiques des composants). Ce nombre devrait être = 0,1089.

Des différences de cet ordre se retrouvent du reste dans l'étude de la chaleur spécifique des alliages.

Comme substances peu conductrices de la chaleur, j'ai déterminé la chaleur spécifique de l'ébonite fournie par les manufactures de Saint-Pétersbourg. Les expériences m'ont donné :

(1)	0,40007	moyenne = 0,39858.
(2)	0,39708	

La chaleur spécifique du laiton composant la sphère creuse a été trouvée :

(1)	0,09371	moyenne = 0,09374.
(2)	0,09377	

La chaleur spécifique de Pb Cl^2 fondu, remplissant cette sphère sous forme de grains, à peu près du volume d'un grain de millet, a été déterminée une seule fois et trouvée 0,06512 au lieu de 0,06641, nombre donné par M. Regnault. Ici encore la différence est minime et ne porte que sur la troisième décimale ; elle pouvait provenir peut-être de ce que le chlorure de plomb a été humecté, lors de mon expérience, par un peu d'eau qui pénétrait dans la sphère. Les précautions que je compte prendre prochainement empêcheront cette cause d'erreur de se produire. Comme

on le voit par ces exemples pris sur différents types de substances, l'appareil que je propose donne des résultats assez précis, se rapprochant beaucoup de ceux obtenus par M. Regnault.

Je compte sous peu entreprendre avec cet appareil une série d'observations à des températures supérieures à 100°, en employant la vapeur d'aniline d'abord, celle de toluidine ensuite.

CONFÉRENCES SUR LES COMÈTES (¹);

PAR M. WILLIAM HUGGINS.

Traduction de M. CHARLES BAYE.

Les comètes, ces étoiles flamboyantes, ont été relativement nombreuses, l'année passée. Il n'y en a pas moins de sept qui ont traversé le ciel à portée de nos yeux ou de nos télescopes.

On croyait autrefois que ces astres amenaient avec eux toutes sortes de malheurs. Du Bartas disait dans *La première semaine :*

.... Un astre estincelant
Menace en autre part d'un crin presque sanglant
De gresle les bouviers, les pasteurs de pillage,
Les citoyens d'esmeute et les nochers d'orage.

Les sept comètes de l'année dernière venaient-elles jouer quelque rôle néfaste, répandre sur le monde quelque maligne influence? En vérité, certains événements contemporains sembleraient le prouver, mais les comètes ne nous effrayent plus; néanmoins elles sont encore fort mystérieuses à quelques égards. Quand nous essayons d'expliquer

(¹) Institution Royale de la Grande-Bretagne. Réunion hebdomadaire du soir.

par la stricte application des lois de la Physique les merveilleux phénomènes qu'elles présentent, nous nous heurtons à des difficultés prodigieuses et nous nous demandons si les cieux recèlent encore quelque grand mystère. Sans mentionner les nombreuses et absurdes théories que l'on entend exposer de tous côtés quand une grande comète apparaît, les applications fournies par les maîtres de la Science eux-mêmes sur la nature des comètes sont différentes et contradictoires; et, jusqu'à ces dernières années, c'était en vain qu'ils avaient exercé leur sagacité sur cette énigme.

Depuis lors, par deux procédés différents, par l'emploi du spectroscope et par l'investigation mathématique appliquée aux apparitions périodiques d'étoiles filantes, nous avons beaucoup appris sur la nature des comètes ; toutefois, il reste encore un grand nombre de questions auxquelles nous ne pouvons répondre que par des conjectures.

J'insisterai principalement sur les nouvelles connaissances que ces deux méthodes de recherches nous ont acquises ; j'essayerai de distinguer, aussi clairement qu'il me sera possible, les notions certaines et les hypothèses.

Il est nécessaire de commencer par étudier avec soin les phénomènes à expliquer, c'est-à-dire les principaux et variables aspects que les comètes présentent en s'approchant du Soleil et pendant qu'elles sont visibles pour nous.

Je n'ai pas à insister ici sur le côté purement astronomique du sujet que je dois traiter. Il suffira de dire, en deux mots, que quelques comètes sont devenues des membres permanents du système solaire, tandis que d'autres probablement ne nous visitent qu'une fois et disparaissent sans retour. La courbe décrite par une comète est, selon la vitesse de cet astre, une hyperbole, une parabole ou une ellipse. Dans ce dernier cas seulement elle deviendra un membre permanent de notre système. Si la vitesse dépasse 26 milles par seconde quand l'éloignement de la comète par rapport

au Soleil est égal à la distance entre le Soleil et la Terre, alors la comète s'en ira dans l'espace pour ne jamais revenir. Si la comète se meut moins vite, elle reviendra sur ses traces, pour ainsi dire, et nous visitera périodiquement avec des excursions plus ou moins longues. Beaucoup de comètes ont une vitesse telle qu'il n'est guère possible de dire, d'après les observations de leur orbite, dans la petite partie où cette orbite est voisine du Soleil, si ces astres décrivent une ellipse ou une parabole, si elles reviendront ou ne reviendront pas. Ainsi la plus brillante des comètes de l'année dernière se trouvait dans ce cas douteux. Beaucoup de comètes, surtout des petites, sont certainement périodiques, et l'on a vu plusieurs comètes réapparaître plusieurs fois juste à l'époque calculée.

Nous ne pouvons étudier la vie de la comète que pendant un laps de temps excessivement court relativement à la vie ordinaire de cet astre vagabond. Pendant cette période, où la comète se rapproche plus ou moins du Soleil, son existence monotone est profondément troublée; l'apparition subit des changements rapides, merveilleux, parfois stupéfiants.

Les apparences que les comètes nous offrent sous l'influence du Soleil diffèrent beaucoup les unes des autres, depuis une nébulosité presque invisible jusqu'à une brillante comète du grand type. Dans presque toutes ces formes on peut voir trois parties essentielles.

1. *Le noyau.* — On trouve, à l'aide du télescope, dans la tête de la plupart des comètes, un petit point d'apparence insignifiante. Ce petit point est le noyau même de la comète. C'est la seule partie qui obéisse rigoureusement aux lois de la gravitation, qui se meuve strictement suivant l'orbite. Si nous pouvions voir une grande comète au moment où, dans ses lointains voyages, elle a dépouillé la robe brillante dont elle était parée au périhélie, elle nous

apparaîtrait comme un objet très simple; elle serait à peu près réduite au noyau. Cette partie de la comète est la seule qui puisse être considérée comme un corps solide, ayant un poids appréciable. Un grand nombre des comètes télescopiques sont des masses extrêmement petites, y compris le noyau; si petites qu'elles sont incapables de faire dévier des corps aussi petits que les satellites de Jupiter. Quant aux grandes comètes, il y en a quelques-unes dont le noyau peut avoir quelques centaines de milles de diamètre et consister en matière solide. Inutile de dire que la collision d'un noyau cométaire de cet ordre avec la Terre serait fort dangereuse.

1. *La chevelure.* — Celle-ci nous apparaît ordinairement comme un brouillard lumineux entourant le noyau et s'affaiblissant de plus en plus au fur et à mesure qu'il s'en éloigne. L'ensemble du noyau et de la chevelure constitue la tête de la comète.

3. *La queue.* — La queue, dans une direction opposée à celle du Soleil, peut être considérée comme un prolongement du brouillard lumineux qui forme la chevelure. Quelquefois cet appendice ne s'étend presque pas au delà de la chevelure, et c'est à peine si on peut le distinguer; quelquefois il s'étend à travers les cieux, et il a des millions de milles de longueur. La queue peut être simple ou composée de plusieurs branches.

Il nous faut maintenant étudier les apparences cométaires, telles qu'on peut les voir en dirigeant un grand télescope sur une comète brillante. J'ai choisi à cet effet la grande comète de 1858 en montrant une série de vues de cette comète, prises à des intervalles de quelques jours. La première série montre la croissance, la position et les formes de la queue considérée dans son ensemble. Le second groupe représente avec plus de détails la structure et les changements de forme de la tête de la comète, tels qu'on les voit dans un grand télescope. Ces

vues naturellement ont été dessinées d'après des esquisses faites au télescope. L'année dernière, on a essayé plusieurs fois de photographier la comète qui a fait son apparition au mois de juin. M. Janssen a eu l'obligeance de m'envoyer un positif pris d'après l'original négatif. Cet habile observateur a sacrifié exprès les détails de la tête de la comète, pour obtenir la structure et la forme de la queue en exposant la plaque pendant trente minutes. M. Janssen a fait un dessin de la comète, d'après plusieurs négatifs analogues, qu'il a comparés attentivement. M. Common, à Ealing, avec un excellent réflecteur de 3 pieds, de sa construction, a, lui aussi, photographié la comète, mais son but, différent de celui de M. Janssen, était d'obtenir la forme du noyau. A cet effet, il ne faisait pas durer l'exposition plus de dix minutes, laps de temps beaucoup trop court pour la reproduction de la queue. La comète a été photographiée aussi par le Dr Draper, de New-York. Quant à mon travail personnel, il s'est borné au spectre de la comète.

Le spectroscope nous a renseigné sur deux questions importantes :

1° Les comètes ne brillent-elles que par réflexion de la lumière solaire, ou émettent-elles une lumière qui leur soit propre?

2° De quoi sont composées les comètes.

La première application heureuse du spectroscope à une comète fut faite en 1864. Donati découvrit trois bandes claires dans le spectre de la comète. En 1866, je réussis à distinguer deux espèces de lumière provenant d'une comète télescopique. L'une, qui était probablement de la lumière solaire, donnait un spectre continu ; l'autre, un spectre de trois bandes claires, semblables à celles qui avaient été vues par Donati. Mais en 1868 un grand progrès fut accompli. Ayant remarqué que les mesures des bandes de la comète *b* de cette année concordaient avec les mesures que

j'avais prises précédemment sur le spectre de certains composés du carbone, j'eus l'idée de comparer directement le spectre de l'étincelle d'induction dans le gaz oléfiant avec le spectre de la comète. C'est ce que je fis avec mon ami, le Dr W. Allen Millen.

Le résultat de cette comparaison directe (¹) ne laisse plus douter de l'identité de composition chimique de la substance cométaire et du gaz que nous employons. Le carbone, sous quelque forme, dans quelque état de combinaison que ce fût, faisait partie de la substance cométaire. Depuis cette époque, une vingtaine de comètes ont été examinées par différents observateurs. Les trois bandes de leurs spectres coïncident en général, sauf de petites divergences, avec les bandes observées dans le spectre de la flamme des hydrocarbures. Il est donc absolument certain que la lumière spéciale aux comètes est réellement due à une matière contenant du carbone en combinaison avec de l'hydrogène.

J'avais pensé d'abord, pour certaines raisons, que ce spectre était celui du carbone lui-même; cette opinion n'a pas encore été abandonnée par tous les physiciens. D'après des recherches faites depuis par différents expérimentateurs, il me paraît fort probable que le carbone, dans les comètes, est combiné avec l'hydrogène (²).

L'année dernière un autre progrès a été fait. Pour la première fois depuis que le spectroscope est entre les mains des astronomes, l'arrivée d'une grande comète a

---

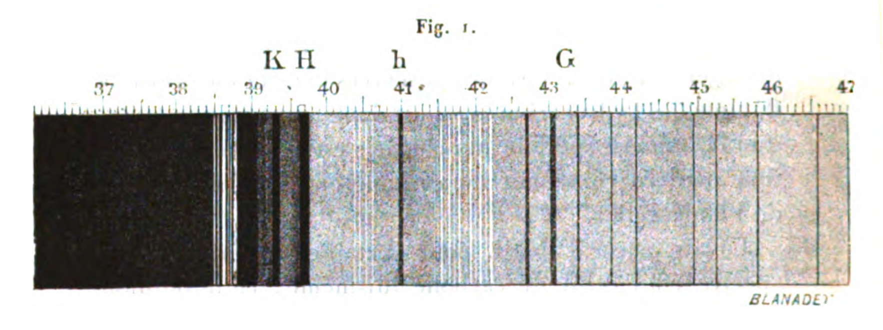
(¹) On peut voir, avec un spectroscope de poche, dans la flamme bleue de la base d'une bougie ou dans la flamme d'un brûleur de Bunsen, ces groupes dus aux hydrocarbures.

(²) Parmi de nombreux Mémoires, je citerai celui du Dr Hasselberg : *Ueber die Spectra der Cometen* (Sur les spectres des Comètes), dans les *Mémoires de l'Académie des Sciences de Saint-Pétersbourg*, 7e série, t. XXVIII, n° 2; ainsi que des Mémoires par les professeurs Liveing et Dewar, et par M. Lockyer, dans les derniers Volumes des *Proceedings of the Royal Society*.

permis d'étendre ce mode de recherches à la partie la plus réfrangible du spectre. En faisant usage des appareils que j'avais employé pour photographier les spectres des étoiles et en recourant aux mêmes dispositions ([1]), je suis parvenu à photographier le spectre de la tête de la comète *b*.

Voici une reproduction de ce spectre (*fig.* 1). C'est un spectre continu, que l'on peut suivre depuis les environs de G jusqu'au delà de K et dans lequel on distingue nettement plusieurs des raies de Fraunhofer : G, h, H, K et beaucoup d'autres. La présence de ces lignes était convaincante et prouvait d'une manière certaine que ce

Fig. 1.



spectre était dû réellement à de la lumière solaire réfléchie ([2]).

Il y avait aussi un second spectre. Celui-ci était formé surtout des deux groupes de raies *claires*, dues évidemment à la lumière qui se résout, dans la région visible, en trois raies brillantes.

Je regardai ces deux groupes avec un intérêt intense, car ces hiéroglyphes me cachaient certainement quelques informations nouvelles. Des mesures de leur position dans

---

([1]) *Transactions of the Royal Society*, 1880, 2ᵉ partie, p. 671; *Proceedings of the Royal Institution*, t. IX, 3ᵉ Partie, p. 285.

([2]) *Voir* les Observations du spectre visible de cette comète par le professeur Young, astronome royal, par le professeur Wright, par le Dʳ Von Konkoly, par le Dʳ Hasselberg et d'autres.

le spectre, prises avec le microscope, me révélèrent que ces groupes étaient indubitablement les mêmes que ceux présentés par certains composés du carbone. Les professeurs Liveing et Dewar ont montré récemment que ces groupes indiquent un composé *azoté* du carbone : le cyanogène. D'après cette démonstration, la matière de la comète doit contenir, indépendamment du carbone, un autre élément : l'*azote*.

Quelques jours après que j'eus pris ma photographie, le D[r] Draper réussit à obtenir également une photographie du spectre de la comète. Cette épreuve paraît semblable à la mienne, en ce qui concerne les raies brillantes, mais elle ne donne pas les raies de Fraunhofer.

Vers l'époque de ces observations sur la comète, le professeur Dewar réussit à confirmer ses résultats par le renversement des groupes, en employant soit du cyanure de titane, soit de l'azoture de bore.

Les positions et les caractères de ces bandes, comme des bandes du spectre visible, ne permettent pas d'en douter : le carbone, l'hydrogène, l'azote se trouvent dans la substance de la comète; il est probable que l'oxygène en fait partie également. La composition chimique de toutes les comètes (une vingtaine) qui ont été observées jusqu'à présent paraît essentiellement la même. Il est vrai qu'on rencontre souvent certaines modifications secondaires; elles prouvent que les conditions prédominant dans différentes comètes ne sont pas rigoureusement uniformes; chaque comète même se trouve chaque jour dans un état différent.

La température, l'état de ténuité, la quantité plus ou moins grande de matière gazeuse émise par le noyau doivent être soumis à des variations continuelles. Actuellement il paraît probable que le spectre de l'hydrocarbure est compliqué de traces du spectre des composés oxygénés du carbone. Ces variations et les autres possibles se révèlent

à nous dans le spectre : l'ordre de réfrangibilité, la proportion de clarté dans les groupes composés entre eux, la position du maximum de réfrangibilité dans l'ensemble, la réfraction de la pénombre des bandes, la visibilité des raies claires, la possibilité de distinguer le groupe violet sont soumis à des variations constantes. Dans le spectre de la plus grande des comètes de l'année dernière, une bande, située entre C et D (c'était la moins réfrangible) changeait de visibilité ([1]).

Nous allons maintenant puiser à une toute autre source de renseignements touchant la nature des comètes.

Quand, par une belle nuit, nous regardons le ciel, nous ne tardons pas à voir apparaître les « étoiles filantes ». Ordinairement elles sont petites et surgissent indifféremment de tous côtés; mais, par certaines nuits, elles se montrent en grand nombre et sont assez brillantes pour offrir un spectacle magnifique. Dans ces occasions on constate un fait remarquable. Ces météores semblent partir tous d'un même point, qu'on appelle le *point radiant*. Avec un peu de réflexion, on s'aperçoit que cette apparence est un effet de perspective, et que ce point n'est autre que le point de fuite des courbes parallèles décrites par les météores, énorme essaim rencontré par la Terre. La direction de cet essaim par rapport à la Terre n'est pas difficile à trouver. D'après les recherches d'Olbers, de H.-A. Newton et d'Adams, les étoiles filantes, qui forment comme une pluie de feu au mois de novembre, constituent en réalité un essaim planétaire tournant autour du Soleil en trente-trois ans et trois mois. Schiaparelli, Le Verrier et Oppolzer sont arrivés, par des recherches ultérieures, à cette

([1]) Pour ces raisons, les mesures de ces bandes doivent être considérées comme n'étant applicables qu'à telle ou telle comète, et ce au moment de l'observation; elles ne sont pas nécessairement applicables à d'autres comètes.

étonnante constatation : l'orbite des météores de novembre est réellement identique avec celle d'une comète découverte par Tempe en 1865. Schiaparelli a montré, en outre, qu'un groupe d'étoiles filantes, apparaissant en août, a une orbite identique à celle de la troisième comète de 1862. Nous sommes ainsi amenés à reconnaître l'étroite connexion physique et l'unité d'origine, sinon l'identité de nature des comètes et de ces météores. Quelquefois des masses célestes, appartenant au même ordre de corps et présentant une composition chimique analogue, arrivent jusqu'à nous. Les météorites que nous connaissons et les comètes sont probablement formées d'une même matière. M. le professeur Newton a eu l'obligeance de m'envoyer les deux petites météorites qui sont tombées à Estherville ; la matière qui les compose est probablement la même que celle des comètes. Une question se pose : les révélations du spectroscope à l'égard des comètes sont-elles en harmonie avec ce que nous savons sur la nature chimique de ces épaves célestes ?

Les météorites peuvent être rangées en une longue série. A l'une des extrémités de cette série se trouverait le fer allié au nickel ; à l'autre on aurait les substances de nature pierreuse, notamment les silicates. On a trouvé dans les météorites plus de vingt des corps élémentaires que le spectroscope a décelés dans les comètes. Il se peut cependant que l'action du Soleil sur les comètes n'ait pas pour effet de décomposer la matière de ces dernières, mais de mettre en liberté des gaz occlus dans la matière météorique qui constitue le noyau de la comète. Si la matière météorique était décomposée, le spectre serait plus compliqué.

En 1867, le professeur Odling, parlant des recherches de Graham, a éclairé cette chambre avec le gaz qu'une météorite avait apporté des espaces célestes. Cette météorite, du type fer, contenait à peu près trois fois son volume de gaz, dont 85 pour 100 étaient de l'hydrogène,

5 pour 100 de l'oxyde de carbone, et 10 pour 100 de l'azote. Depuis cette époque, le professeur A.-W. Wright a expérimenté avec une météorite du type pierreux, contenant cependant beaucoup de très petits grains de fer métallique et de sulfure de fer dispersés dans la masse. Les gaz qui en sortirent occupèrent un volume égal à deux fois et demie celui de la météorite tout entière ou à vingt fois celui du fer dispersé dans sa masse. C'étaient les mêmes gaz, mais en proportions différentes ; l'oxyde de carbone y était en quantité relativement plus grande ; à basse température il se dégageait surtout de l'acide carbonique [1]. Eh bien, les gaz de ces météorites, dans des conditions convenables, donneraient un spectre analogue à celui des comètes.

Il y a quelques années, j'ai examiné, en collaboration avec mon ami le professeur Maskelyne, les spectres de certaines météorites, et j'ai obtenu, dans plusieurs cas, un spectre semblable à celui des comètes. Quelques météorites, comme celle de Bokkveldt, contiennent une grande proportion d'hydrocarbure.

Le professeur Vogel a récemment expérimenté dans le même sens. Le gaz des météorites qu'il a étudiées donne un spectre d'hydrocarbure mélangé au spectre de l'oxyde de carbone. Dans certaines conditions, le spectre de l'hydrocarbure prédomine et devient presque exactement semblable à celui de la comète *b* de 1881 [2]. Nous nous trouvons dans une situation défavorable à l'étude de ces spectres, car nous ne pouvons avoir les météorites telles qu'elles se trouvent dans les espaces célestes ; elles ont subi, en traversant l'atmosphère, une combustion superficielle.

Le cyanogène se trouve-t-il tout formé et à l'état de liberté ou de combinaison dans la comète ? S'y forme-

---

(1) *American Journal of Science and Arts*, t. X, juillet 1875.

(2) *Publicationen des Astrophysikalischen Observatoriums*, t. II, p. 18?. Depuis que cette Conférence a été faite, le Dr Flight a présenté à la

t-il, à certain moment, par réaction mutuelle des matières carbonées et des matières azotées? Les expériences faites jusqu'à présent ne permettent guère de répondre à ces questions. Avec la seconde hypothèse, il faudrait admettre une haute température, ce qui serait en faveur de l'opinion attribuant à la lumière de la comète une origine électrique. Le professeur A. Herschel et le Dr Von Konkoly ont montré que les spectres des météores périodiques sont différents pour différents groupes. Le capitaine Abner pense avoir démontré la présence d'hydrocarbures dans l'atmosphère du Soleil.

Nous voici arrivés à l'extrême limite de nos connaissances solides sur les comètes. Nous voici au seuil de la région enchantée des spéculations. Sans être trop aventureux, nous pouvons considérer quelques points spéciaux et expliquer plus en détail quelques phénomènes présentés par les comètes. De quelque nature que soient les changements effrayants qui s'y produisent, nous pouvons certainement regarder le Soleil comme la cause première des perturbations. La chaleur solaire est-elle suffisante pour

---

Royal Society un Mémoire *Sur la météorite de Cranbourne* (*Australie*) *et sur le fer météorique de Rowton.*

Le volume des gaz occlus par la météorite était égal à 3,59 fois le volume du fer. Ces gaz étaient formés de :

Acide carbonique	0,12
Oxyde de carbone	31,88
Hydrogène	45,79
Gaz des marais	4,55
Azote	17,66
	100,00

Le fer de Rowton dégagea 6,38 fois son volume d'un mélange gazeux composé comme suit :

Acide carbonique	5,155
Hydrogène	77,778
Oxyde de carbone	7,345
Azote	9,722
	100,000

rendre compte directement de la lumière propre aux comètes, ou bien cette chaleur met-elle en liberté des forces chimiques ou électriques, comme on fait partir un coup de fusil en pressant le doigt sur la gâchette. En ce qui concerne la suffisance de la radiation solaire, nous ne devons pas considérer les quelques cas où la comète s'approche du Soleil jusqu'à une distance exceptionnelle, mais la distance moyenne des comètes au périhélie. Le professeur Stokes pense que quelques résultats obtenus par M. Crookes peuvent élucider cette question. Il a conclu de ces expériences que, dans des vides comme ceux des espaces planétaires, la perte de chaleur ne se produirait que par radiation et, par suite, serait excessivement petite ([1]).

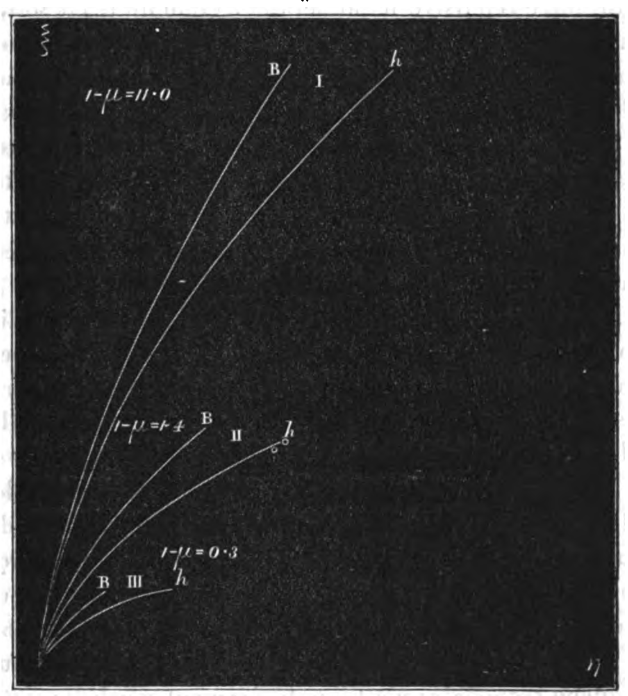
De cette manière, la chaleur reçue du Soleil par la comète irait en s'accumulant et la température deviendrait bien plus élevée qu'il ne serait possible autrement. On peut mentionner, à cet égard, la remarquable persistance des traînées lumineuses laissées par les météores dans les couches supérieures, froides, de l'atmosphère; cette lumière, ne s'affaiblissant que par la dissipation graduelle de l'énergie, reste quelquefois visible pendant trois quarts d'heure.

Est-il nécessaire de dire que la queue des grandes comètes, avec sa longueur énorme, atteignant jusqu'à plusieurs millions de milles, ne peut être considérée comme un seul et même objet matériel, comme un glaive flamboyant, tournoyant autour du Soleil. Il n'est guère moins difficile de supposer que la masse cométaire soit assez grande pour embrasser tout l'espace successivement occupé par l'extrémité de la queue au périhélie. Quant à la formation de la matière qui constitue la queue, il paraît certain qu'elle a lieu et se renouvelle constamment, soit que cette matière émane du noyau ou qu'elle se produise

([1]) *Proceedings of the Royal Society*, 1880, p. 243.

autrement. Mais l'hypothèse de l'émission de substance par le noyau implique des vitesses bien supérieures à celles que la gravitation peut expliquer. Considérons la série des phénomènes. Sous l'influence du Soleil, des jets de lumière sortent de la matière du noyau, du côté opposé à

Fig. 2.



la chaleur solaire. Ces jets de lumière sont immédiatement arrêtés dans leur mouvement vers le Soleil et forment une cape lumineuse; la matière de cette cape paraît alors s'écouler dans la queue comme si un vent violent soufflait sur cette substance en sens contraire. Il y a une hypothèse d'après laquelle ces apparences correspondent à l'état réel des choses dans la comète; il y aurait une force répulsive quelconque, agissant entre le Soleil et la matière gazeuse,

après que celle-ci a été émise par le noyau. On peut, à l'aide de cette hypothèse, expliquer la forme de la queue des comètes, ordinairement courbe, et plus dense du côté convexe. Chaque parcelle de matière de la queue doit décrire une ligne courbe, sous l'influence du mouvement qu'elle possédait primitivement, combiné avec celui de cette force répulsive hypothétique. Quoi qu'il en soit, la forme que la queue prend pour nous n'est pas seulement un effet de perspective; elle tient aussi à ce que la comète elle-même avance, de sorte que la queue visible est due à la portion d'espace contenant toute la matière repoussée, chaque parcelle décrivant une orbite indépendante, tout en réfléchissant à l'œil la lumière solaire ou en émettant une lumière qui émane de cette parcelle elle-même, selon l'hypothèse qu'on peut admettre (1).

La valeur de la force répulsive qui serait nécessaire, d'après cette théorie, a été calculée par Bessel, Peirce et d'autres (2). Récemment Bredichine (3) a étudié les courbes des queues d'un grand nombre de comètes. D'après lui, elles se divisent en trois classes, qui sont représentées sur la *fig.* 2, chaque type de courbe dépendant d'une valeur différente admise pour la force répulsive. Ceci nous conduit à un autre sujet : aux queues secondaires que l'on aperçoit souvent. Quelques-unes semblent être lancées avec une énergie de répulsion si énorme que le mouvement primitif du noyau est peu important comparativement, et par suite la queue secondaire n'est que légèrement courbe ou même elle est sensiblement droite. D'après une autre hypothèse, cette force répulsive, quel qu'en soit le caractère, varie en

(1) Généralement, la queue des comètes paraît lumineuse par réflexion de la lumière solaire, mais parfois la substance qui émet la lumière donnant un spectre de bandes claires est entraînée dans la queue, à une distance plus ou moins grande de la tête.

(2) *Voir* de nombreux Mémoires de M. Faye dans les *Comptes rendus*.

(3) *Annales de l'Observatoire de Moscou*, t. V, liv. II, p. 30, et *Astronomische Nachrichten*, n° 2411.

raison de la surface et non, comme la pesanteur, en raison de la masse; par conséquent des substances de densité différente seraient affectées différemment et séparées les unes des autres. Dans ce cas, la queue des comètes serait formée de la matière la plus légère.

Une autre conséquence de cette dernière théorie, c'est que les comètes, à chacun de leurs retours au périhélie, subiraient une grande perte de matière, car le noyau n'aurait pas la force de rappeler à lui la matière dispersée dans la queue. Les faits semblent d'accord avec cette prévision, car aucune comète à courte période n'a une longueur considérable.

Une théorie, basée sur la décomposition chimique, a été proposée par le professeur Tyndall [1]; mais, comme elle a été développée par l'éloquent auteur lui-même, je ne l'exposerai pas.

Le professeur Tait considère l'ensemble de ces questions à un point de vue différent [2]. Il suppose que non seulement le noyau, mais que la comète tout entière consiste en un énorme essaim de petits météoroïdes qui deviennent lumineux au noyau et autour du noyau en se heurtant les uns les autres; ces diverses masses météoriques deviennent incandescentes et fondent; elles se divisent en fragments de différentes dimensions et animés de vitesses très différentes; il se dégage des gaz enflammés. La queue, selon M. Tait, est une portion de la partie la moins dense de la masse. Cette portion est illuminée par la lumière solaire; elle est visible ou invisible pour nous, non seulement d'après des circonstances de densité, d'illumination et de proximité, mais aussi d'arrangement tactique, comme une volée d'oiseaux dans différentes conditions de perspective ou comme les bords d'un nuage de fumée de tabac.

---

(1) *Phil. Soc. Cambridge*, et *Phil. Mag.*, avril 1869.
(2) *Proceedings of the Royal Society Edinburgh*, t. VI, p. 553.

Si cette hypothèse était exacte, nous devrions trouver des spectres plus compliqués, et les spectres des différentes comètes différeraient considérablement les uns des autres.

L'idée que la lumière propre des comètes et que les phénomènes de leurs queues sont produits par l'électricité semble se répandre rapidement parmi les physiciens. Un des astronomes américains les plus distingués m'écrivait récement : « En ce qui concerne la lumière propre des comètes, je ne puis parler avec autorité que de mon opinion personnelle; néanmoins je pense que l'opinion prédominante parmi les astronomes américains est que la lumière est due à une action électrique, ou, s'il m'est permis de forger ce mot, à une action électricoïde quelconque. » Ici, je l'avoue, je ne m'avancerai qu'avec les plus grandes précautions, car on ne peut plus s'appuyer sur aucun fait certain. Je suis prêt à admettre que les résultats des recherches spectroscopiques, surtout de celles faites pendant ces dernières années, sont en faveur de l'opinion selon laquelle la lumière propre des comètes serait due à des décharges électriques, mais ils ne l'imposent pas. Les groupes clairs du spectre visible de la comète *b* concordaient, il est vrai, avec ce que l'on appelle le *spectre de la flamme*; je n'attache pas beaucoup d'importance à ce fait, car on peut obtenir le même spectre, à l'aide de l'étincelle d'induction, en prenant des dispositions convenables pour que la décharge soit à une température relativement basse ([1]).

Comme nous voguons encore sur le vaste océan de la spéculation, je n'ai pas besoin de dire que l'on a proposé un grand nombre de manières d'appliquer le principe de l'électricité. En général, elles se groupent autour d'une idée commune : les grandes perturbations électriques sont provoquées par l'action du Soleil, se rattachant à la vapori-

([1]) *Voir* le travail du professeur Piazzi Smyth, *Nature*, t. XXIV, p. 430.

sation d'une matière provenant du noyau; la queue serait cette matière entraînée peut-être par l'effet de décharges électriques résultant de la force répulsive du Soleil, que l'on suppose dans un état constant de potentiel électrique élevé, du même nom. En outre, on suppose que les jets, courants et capes de lumière appartiennent au même ordre de phénomènes que l'aurore boréale, la brosse électrique et les décharges stratifiées des tubes dans lesquels on a fait le vide. Des théories reposant plus ou moins sur cette base ont été suggérées par plusieurs physiciens; elles ont été très développées par Zöllner; il essaye de montrer, en s'appuyant sur certaines données, très probables selon lui, que les lois connues de l'électricité sont parfaitement propres à expliquer les phénomènes des comètes ([1]).

Toutes les théories que nous avons examinées supposent que les raies claires vues dans les spectres des comètes indiquent des gaz lumineux chauffés. Une hypothèse inverse a été suggérée par le professeur Wright ([2]) et spécialement par M. Johnstone Stoney ([3]). M. Stoney pense que la vapeur décomposée du carbone est opaque par rapport aux rayons particuliers qui apparaissent comme des lignes claires; il croit que, si elles nous semblent claires, c'est parce qu'elles nous renvoient les rayons du Soleil tombant sur la vapeur. Il estime, en outre, que le phénomène appartient à la phosphorescence, et il dit que les conditions existant dans le gaz cométaire sont éminemment propres à provoquer la phosphorescence, et par conséquent la visibilité en présence d'un corps lumineux ([4]).

([1]) *Astronomische Nachrichten*, nos 2057 à 2060, 2082 à 2086, et *Ueber die Natur der Cometen*. Leipzig, 1872.

([2]) *American Journal of Science and Arts*, t. X, juillet 1875.

([3]) *British Association Report*, 1879, p. 251.

([4]) Respighi (*Comptes rendus*, 5 septembre 1882) a cherché à expliquer la présence de raies claires en supposant qu'elles sont simplement les portions du spectre de la lumière solaire réfléchie, qui resteraient, après

NOTE SUR LA RÉACTION PHOTOCHIMIQUE DU PEROXALATE DE FER;

PAR M. VICTOR JODIN.

1. Depuis plusieurs années j'utilise dans mes recherches de Physiologie végétale la réaction photochimique du perchlorure de fer et de l'acide oxalique en solution. Si, dans une enceinte limitée, cloche ou éprouvette, on place à côté de la plante en expérience une ampoule de verre remplie de ce liquide, on obtient une source d'acide carbonique dont le débit est réglé par la lumière; de sorte que la même énergie lumineuse qui détermine l'assimilation de CO^2 par la plante provoque en même temps le dégagement de ce gaz dans le réactif.

En réglant l'étendue de la surface éclairée de l'ampoule et la sensibilité du réactif qu'elle contient, on arrive assez facilement à déterminer une production photochimique de CO^2 tout à fait en rapport avec les besoins de la plante en expérience; de sorte que, même en expérimentant dans une atmosphère très limitée, la proportion de CO^2 peut y rester nulle ou à peu près pendant toute la durée de la vie de la plante qui décompose ce gaz au fur et à mesure de sa production.

2. C'est qu'en effet, bien que la réaction en question soit essentiellement exothermique et que par conséquent ce n'est pas à la lumière qu'est due la chaleur dégagée dans la réaction, mais seulement le travail préparatoire nécessaire à son accomplissement, il semble cependant exister

absorption, à travers l'énorme épaisseur de l'atmosphère de la comète. Cette opinion me paraît improbable pour beaucoup de raisons, surtout si nous tenons compte du groupe le plus réfrangible du spectre photographique de la comète *b*.

une certaine relation entre l'intensité lumineuse et celle du phénomène thermochimique qui en dépend ([1]). Aussi plusieurs savants distingués, notamment M. Marchand, de Fécamp, ont-ils tenté d'établir des procédés photométriques sur cette relation.

Quoi qu'il en soit, il y a là une action photochimique dont le mécanisme est encore fort obscur, et j'ai pensé que quelques observations faites incidemment pourraient avoir quelque intérêt et servir peut-être de point de départ à des recherches plus spéciales en vue du problème complexe des énergies chimiques de la lumière.

3. Pour l'application spéciale que j'avais en vue, je devais me préoccuper d'abord des différents degrés de sensibilité que pouvait acquérir le réactif; c'est-à-dire de la vitesse plus ou moins grande avec laquelle on pouvait obtenir le dégagement de CO^2 dans les conditions d'éclairement de mes expériences.

Il m'apparut de suite que cette sensibilité variait avec la composition du liquide, qu'elle était en quelque sorte liée à sa formule chimique, et, chose assez imprévue, qu'elle diminuait avec la concentration des liquides.

4. Pour abréger, j'appelle réactif normal une solution contenant par litre 1^{eq} de perchlorure de fer et 1^{eq} ou une demi-molécule d'acide oxalique, c'est-à-dire 162,5 de perchlorure de fer F^2Cl^3 et 63 d'acide oxalique cristallisé ou $\frac{1}{2}\,C^4H^2O^8, 4HO$.

([1]) Voici l'équation de cette réaction décomposée en ses éléments thermochimiques :

$$2\,(F^2Cl^3) + C^4H^2O^8 = 4\,(FCl) + 2\,ClH + 4\,(CO^2).$$

Chaleur de formation à l'état dissous :

	Cal		Cal
$2\,(F^2Cl^3)$ =	255,4	$4\,FCl$ =	200
$C^4H^2O^8$ =	194,7	$2\,ClH$ =	78,6
		$4\,CO^2$ =	194,0
État initial...	449,1	État final...	472,6

Soit $23^{Cal},5$ dégagées par le passage de l'état initial à l'état final.

Puis, partant de ce type, j'ai formé deux autres solutions dont l'une contenait par litre $2^{éq}$ de perchlorure et $2^{éq}$ d'acide, et l'autre $3^{éq}$ de l'un et de l'autre.

5. Le procédé le plus simple pour comparer la sensibilité de ces solutions consistait à prendre trois ampoules de verre soufflé, aussi semblables que possible et de même capacité, à remplir chacune d'elles d'un des trois liquides et à mesurer le volume de CO^2 émis pendant une exposition simultanée et de même durée à la lumière solaire; ou plutôt pendant une série d'expositions successives et de même durée jusqu'à l'épuisement complet des liquides.

Ce procédé suffisait pour l'objet que j'avais en vue. On devrait le modifier et perfectionner certains détails s'il s'agissait de trouver les éléments d'une formule représentant un phénomène naturel; mais, tel qu'il est, il dégage suffisamment de ses limites d'erreur le sens et la direction du phénomène pour qu'il n'y ait aucun doute possible sur sa réalité.

6. En effet, en comparant de cette manière les trois solutions précédentes, que j'appelle *normale, bi* et *trinormale*, plus une quatrième, que je nommerai *semi-normale*, parce que je l'obtiens en étendant la solution normale d'un égal volume d'eau, j'ai trouvé comme rapport de sensibilités, en prenant pour unité celle de la solution normale :

Solution semi-normale	1,32
» normale	1,00
» binormale	0,45
» trinormale	0,25

Ces chiffres prouvent avec quelle rapidité décroît la sensibilité lorsque s'élève le titre de concentration. Dans des conditions de lumière où l'unité de surface de la solution trinormale produirait, par supposition, 1^{cc} de CO^2 en quinze minutes, la solution semi-normale donnerait près de 5^{cc}.

7. Ce fait incontestable semblerait devoir condamner absolument l'emploi de ces réactifs comme moyen photométrique et leur refuser toute *comparabilité* pour des indications d'une certaine durée. Si, en effet, on suppose un appareil photométrique monté avec le réactif normal, il est évident que, sous l'action de la lumière, le liquide s'appauvrira en acide oxalique et en perchlorure de fer, et que les indications de la fin seront données par un liquide d'une composition toute différente de celle qui correspondait aux indications du commencement. On pourrait penser *a priori*, d'après ce qui précède, que la sensibilité du réactif s'accroît au fur et à mesure qu'il s'épuise.

8. Cette présomption ne serait pas tout à fait exacte, parce que, si l'acide oxalique disparaît du liquide sous forme d'acide carbonique, le perchlorure de fer y reste, réduit à l'état de protochlorure, et paraît encore, même sous cette forme, intervenir dans la réaction qui continue à s'accomplir.

Pour le constater, j'ai préparé de nouvelles solutions, pour lesquelles le rapport des équivalents du perchlorure et de l'acide oxalique n'était plus égal à l'unité comme pour les précédentes. Une de ces solutions contenait par exemple $2^{éq}$ de perchlorure et $1^{éq}$ d'acide oxalique. Je l'appellerai pour cela *solution normale biferrique*. Une seconde (normale bioxalique) était inversement composée par $2^{éq}$ d'acide oxalique et un seul équivalent de perchlorure par litre. Essayées comparativement à la solution normale, elles ont donné les rapports de sensibilité photochimique suivants :

Solution normale....................	1,00
» » bioxalique............	1,35
» » biferrique............	0,15

9. D'après ces chiffres, il semblerait que les sels de fer, perchlorure d'abord, puis protochlorure ensuite, inter-

viennent dans la réaction en la modérant et en y introduisant une certaine résistance. Les solutions les moins sensibles sont en effet les plus ferrugineuses soit absolument, soit par rapport à l'acide oxalique qu'elles contiennent. Cette propriété explique comment les solutions jouissent d'une certaine constance photochimique dépendant de leur titre initial de composition.

Lorsqu'une solution normale dont la sensibilité est 1 se trouve réduite, à la suite d'une exposition à la lumière, à ne plus contenir que $0^{éq},5$ de perchlorure et d'acide oxalique, il semble que sa sensibilité primitive a dû croître et se rapprocher de 1,32 qui est celle d'une solution seminormale. Mais il n'en est pas ainsi et l'observation montre que sa sensibilité a peu varié. Pour expliquer cette constance relative, il faut remarquer que, si la solution normale, à moitié réduite, ne contient plus que $0^{éq},5$ de perchlorure, elle contient en outre, comme produit de la réaction, $0^{éq},5$ de protochlorure qui complète l'équivalent primitif du fer. Si la solution, à moitié réduite, peut être assimilée à une solution semi-normale, elle peut aussi, par compensation, l'être à une solution biferrique, puisque le rapport équivalent du fer à l'acide oxalique est devenu 2.

10. Le rôle de l'acide oxalique dépend certainement de sa constitution moléculaire; j'ai voulu voir cependant dans quel sens se modifierait la réaction, si on lui substituait en partie un autre acide, par exemple l'acide tartrique. J'ai donc formé une solution contenant par litre $2^{éq}$ de perchlorure, $1^{éq}$ d'acide oxalique et $1^{éq}$ d'acide tartrique. C'était donc à la fois une homologue de la solution binormale et de la solution normale biferrique précédemment étudiées (n°s 6 et 8), et, chose singulière, elle s'est montrée moins sensible que ses deux homologues. En effet, leur sensibilité respective a été trouvée de :

Solution binormale..................	1,00	(2éq d'acide oxalique)
» normale biferrique........	0,38	(1éq d'acide oxalique)
» binormale oxalo-tartrique..	0,29	(1éq d'acide oxalique et 1éq d'acide tartrique)

L'acide tartrique, loin d'avoir favorisé la réaction, l'a contrariée y apportant une perturbation inconnue, due peut-être à une action photochimique spéciale, car on sait que le mélange d'acide tartrique et de perchlorure de fer jouit d'une certaine sensibilité à la lumière. C'est même sur cette propriété qu'est fondé un procédé photographique, le procédé Poitevin.

11. Poussant encore un peu plus loin l'analyse du phénomène, je me suis demandé si le rôle modérateur reconnu aux sels de fer en excès dans les solutions ne pouvait être expliqué par une absorption ou transformation des rayons lumineux, dont une partie plus ou moins grande, selon les cas, resterait seule libre et apte à fournir le travail préparatoire en vertu duquel s'effectue la réaction exothermique proprement dite. J'avais en effet eu occasion d'observer que toutes ces solutions que j'employais jouissaient à un haut degré de la propriété de s'échauffer aux rayons solaires, soit en absorbant les éléments caloriques du spectre, soit en transformant en vibrations calorifiques certaines vibrations lumineuses proprement dites.

12. Une expérience très simple peut démontrer ce pouvoir absorbant. Il suffit de prendre deux petits tubes en verre soufflé, aussi semblables que possible, de les remplir des deux liquides à comparer, de plonger dans chacun un petit thermomètre de peu de masse, de les exposer ensemble à la lumière solaire et de suivre comparativement la marche des thermomètres.

Si dans l'un des tubes on met par exemple l'un des li-

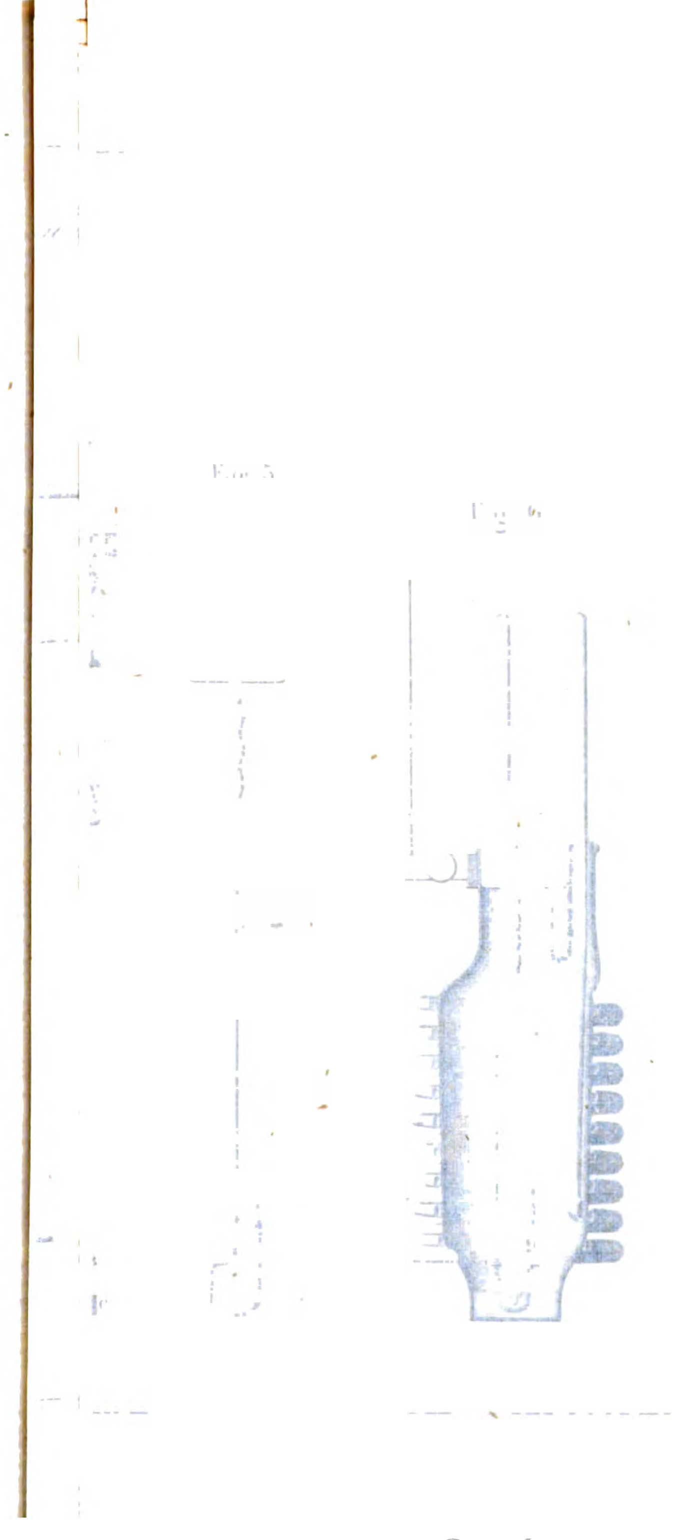
quides précédents, et dans l'autre, comme témoin, de l'eau pure, le thermomètre du liquide indiquera au soleil une température de 5° ou 6° plus élevée que celle du témoin.

Une différence aussi considérable ne peut pas s'expliquer seulement par la chaleur dégagée pendant la combustion photochimique de l'acide oxalique suivant la formule précitée (¹).

La preuve est que la solution, complètement réduite et devenue inactive à la lumière, n'a pas pour cela perdu cette propriété de s'échauffer au soleil, mais paraît la posséder encore à peu près au même degré. Et cela est d'autant plus frappant que la solution ainsi réduite est devenue tout à fait incolore, au point que, parfois, il devient difficile de la distinguer du témoin contenant de l'eau pure. Sous ce dernier état, elle paraît transmettre tous les rayons visibles du spectre lumineux, et l'absorption qu'elle exerce encore correspond probablement aux rayons de la partie invisible.

13. J'ai continué cette comparaison en prenant pour témoin, non plus de l'eau pure, mais diverses solutions dont la coloration jaune se rapprochait plus ou moins de celle de mes solutions photochimiques. A cette épreuve, l'azotate d'urane, le bichromate de potasse et même certains sels *de peroxyde de fer* n'ont pu communiquer à l'eau pure ce pouvoir absorbant qui m'avait frappé dans les liquides en question. C'est seulement dans les solutions bleu foncé ou violettes, par exemple le sulfate de cuivre ammoniacal, que j'ai pu trouver un pouvoir absorbant comparable. On avait alors le contraste assez remarquable de deux thermomètres marquant à peu près le même degré au soleil, bien que la boule de l'un fût entourée d'un liquide très coloré, et au contraire, celle de l'autre d'un liquide à peu près incolore.

(¹) *Voir* la note p. 427.



RECHERCHES SUR LES BASES DE LA SÉRIE PYRIDIQUE ET DE LA SÉRIE QUINOLÉIQUE;

PAR M. ŒCHSNER DE CONINCK.

INTRODUCTION.

Depuis quelques années, l'étude des bases de la série pyridique et de la série quinoléique a de nouveau attiré l'attention des chimistes.

L'étude des alcaloïdes naturels les plus importants (tels que la quinine, la cinchonine, la strychnine, la brucine, etc.) a montré, en effet, que ces composés se rattachent aux bases pyridiques et quinoléiques, et que tous possèdent un noyau commun, la pyridine, au même titre que les composés aromatiques dérivent du noyau benzine.

Ces relations, que nous établissons plus loin, mènent à cette conclusion, que les dérivés de la pyridine doivent présenter un nombre considérable de termes isomères. L'étude qui a été faite des isomères, dans la série de la benzine, depuis près de vingt ans, a conduit à des résultats de premier ordre, au point de vue synthétique.

Pour réaliser la synthèse tant désirée des alcaloïdes naturels, il est donc essentiel d'entreprendre sur les dérivés pyridiques une série de travaux analogues à ceux qui ont été faits sur la benzine.

Notre but, dans les recherches que nous poursuivons depuis quelques années, a donc été simplement d'apporter quelques documents à cette étude, en faisant connaître les différentes bases qui se produisent dans la destruction de la cinchonine et de la brucine par les alcalis.

Division du Mémoire. — La première Partie du présent travail comprend l'historique des recherches effectuées, jusqu'à ce jour, sur les bases pyridiques et sur les bases de quinoléine.

La deuxième Partie est consacrée à l'exposé de mes recherches.

Dans la troisième Partie, après avoir traité de la constitution des bases pyridiques et quinoléiques et de leur isomérie, j'essaye, en me fondant sur nos connaissances actuelles, d'assigner à la série pyridique et à la série de la quinoléine la place qui leur convient dans la classification des composés organiques.

Qu'il me soit permis, avant d'entrer en matière, d'adresser mes remerciements à MM. Wurtz, Friedel et Grimaux, dont les précieux conseils ne m'ont jamais fait défaut.

Les recherches expérimentales contenues dans ce Mémoire ont été publiées soit dans les *Comptes rendus hebdomadaires des séances de l'Académie des Sciences*, soit dans le *Bulletin de la Société chimique*, soit dans le *Journal de la Société de Biologie*. Ce travail renferme cependant un certain nombre de résultats inédits.

PREMIÈRE PARTIE.

DES BASES PYRIDIQUES.

I. — Historique.

Les bases pyridiques furent découvertes par Anderson dans l'huile animale de Dippel ([1]). Quelques années plus

([1]) *Ann. der Chem. und Pharm.*, t. LXXX, p. 55.

tard, Thénius isola la série des bases pyridiques contenues dans le goudron de houille (1). Greville Williams montra que des bases analogues étaient contenues dans la quinoléine brute et parmi les produits de la distillation des schistes bitumineux du Dorsetshire (2). Enfin Church et Owen, ayant examiné les produits de la distillation de la tourbe d'Islande, y trouvèrent également de nombreuses bases pyridiques (3).

Les travaux d'Anderson et de Thénius ont beaucoup contribué à établir l'isomérie entre les bases du goudron de houille et celles du goudron d'os. Anderson considéra les bases pyridiques comme des amines tertiaires. Cette vue a été confirmée depuis par les travaux de Hoffmann et de Williams, et plus récemment par Wurtz, qui a réalisé la synthèse d'une névrine pyridique, en faisant réagir la chlorhydrine du glycol sur la collidine dérivée de l'aldol. Cette base se comporte comme la triméthylamine (4).

Les bases pyridiques sont aussi des produits de la décomposition pyrogénée de la nicotine. Vohl et Eulenburg, et d'autres auteurs, ont rencontré ces bases dans les produits condensables de la fumée de tabac (5). En 1880, MM. Cahours et Étard (6) ont soumis la nicotine à la distillation sèche et ont isolé une petite quantité de pyridine, de picoline et de lutidine, et une quantité notable de collidine.

L'étude des bases pyridiques de l'huile de Dippel fut reprise en 1879 par A. Richard (7), qui isola une collidine différente de celle d'Anderson, et par Weidel et Her-

(1) *Répertoire de Chimie appliquée* (1862), p. 181 et suiv.
(2) *Journal of the Chem. Soc. London*, t. VII, p. 97.
(3) *Phil. Mag.*, [4], t. XX, p. 111.
(4) *Bull. Soc. chim.*, t. XXXVII, p. 194.
(5) *Jahresbericht der Chemie*, 1871, p.
(6) *Bull. Soc. chim.*, t. XXXIV, p. 56.
(7) *Ibid.*, t. XXXII, p. 486.

zig, qui y rencontrèrent deux picolines et deux lutidines ([1]). La même année, Boutlerow et Wischnegradsky ([2]) examinèrent la lutidine de la quinoléine brute, mais sans conclure à son isomérie avec la lutidine de l'huile de Dippel, isomérie signalée par Greville Williams.

La reproduction artificielle des bases pyridiques a été également l'objet de nombreuses recherches; nous allons les exposer en suivant l'ordre des bases de la série.

II. — Synthèse des bases pyridiques.

La première synthèse de la pyridine est due à Perkin ([3]): en faisant agir l'hydrogène naissant sur l'azodinaphtyldiamine, il obtint de la naphtène-diamine, de la naphtylamine

$$C^{20}H^{15}Az^{3} + H^{4} = C^{10}H^{10}Az^{2} + C^{10}H^{9}Az$$

et, comme produits secondaires, de l'ammoniaque et une base en $C^{5}H^{5}Az$.

Chapmann et H. Smith ([4]) traitèrent l'azotate d'amyle par l'anhydride phosphorique et réussirent à lui enlever 3 molécules d'eau

$$C^{5}H^{11}AzO^{3} - 3H^{2}O = C^{5}H^{5}Az.$$

Ramsay fit passer un mélange d'acétylène et d'acide cyanhydrique à travers un tube maintenu au rouge sombre et observa cette intéressante réaction, sur laquelle nous aurons à revenir :

$$2(C^{2}H^{2}) + CHAz = C^{5}H^{5}Az.$$

Huber ([5]), en oxydant la nicotine, obtint un acide particulier, qui, distillé avec la chaux, fournit une base pos-

([1]) *Bull. Soc. chim.*, t. XXXIV, p. 378, et t. XXXV, p. 71.
([2]) *Deutsche chem. Gesellschaft*, 1879, p. 1480.
([3]) *Bull. Soc. chim.*, 1865, t. IV, p. 220.
([4]) *Annalen der Chem. und Pharm., Supplementband*, t. VI, p. 329.
([5]) *Bull. Soc. chim.*, t. VIII, p. 448.

sédant la composition de la pyridine. Huber considéra cet acide comme l'acide pyridine-carboxylique,

$$C^5H^4Az - CO^2H + CaO = CO^3Ca + C^5H^5Az.$$

Ce fait a été pleinement confirmé depuis par Weidel et Laiblin ([1]).

Baeyer ([2]) obtint la picoline : 1° dans la distillation de l'acroléine-ammoniaque

$$(C^3H^4O)^2AzH^3 = 2H^2O + C^6H^7Az;$$

2° en chauffant le tribromure d'allyle avec de l'ammoniaque alcoolique. D'après Baeyer, cette réaction s'effectue en deux phases; dans la première, il se forme de la dibromallylamine

$$2C^3H^5Br^3 + 5AzH^3 = (C^3H^4Br)^2AzH + 4AzH^4Br.$$

Cette base perd ensuite de l'acide bromhydrique

$$\left.\begin{matrix} C^3H^4Br \\ C^3H^4Br \end{matrix}\right\rangle AzH + 2AzH^3 = \left.\begin{matrix} C^3H^4 \\ C^3H^3 \end{matrix}\right\rangle Az + 2AzH^4Br.$$

Par l'action de l'ammoniaque sur l'acide pyruvique, Böttinger a obtenu l'acide *uvitonique*. Cet acide se dédouble en gaz carbonique et picoline

$$C^5H^2Az\left\langle\begin{matrix} CH^3 \\ (CO^2H)^2 \end{matrix}\right. = 2CO^2 + C^6H^7Az;$$

il appartient à la catégorie des acides méthyldicarbopyridiques (*Deutsche chemische Gesellschaft*, t. XIII, p. 2032).

La synthèse de la lutidine n'a pas encore été effectuée Par contre, un grand nombre de collidines ont été préparées synthétiquement. Baeyer et Ador ([3]) ont chauffé à

([1]) *Bull. Soc. chim.*, t. XIX, p. 322, et t. XXXII, p. 360.
([2]) *Ibid.*, t. XII, p. 474.
([3]) *Ann. der Chem. und Pharm.*, t. CXLV, p. 294.

125°, en tubes scellés, un mélange d'aldéhyde-ammoniaque et d'urée (qui agit comme déshydratant)

$$4C^2H^4O + AzH^3 = C^8H^{11}Az + 4H^2O.$$

Kraemer (1) a chauffé à 160° le chlorure d'éthylidène avec de l'ammoniaque alcoolique. L'auteur admet qu'il se forme dans cette réaction un trichlorure qui est décomposé par l'ammoniaque :

$$4C^2H^4Cl^2 = C^8H^{11}Cl^3 + 5HCl,$$
$$C^8H^{11}Cl^3 + 4AzH^3 = C^8H^{11}Az + 3AzH^4Cl.$$

Tawildarow (2) répéta la même expérience avec le bromure d'éthylidène.

Wurtz (3) a obtenu une collidine en distillant l'aldol-ammoniaque. Cette collidine est identique avec celle de Baeyer et Ador.

A. Hantzsch (4) a montré récemment que, dans l'action de l'aldéhyde-ammoniaque sur l'acétone, il se forme un mélange de bases bouillant entre 150° et 360°, parmi lesquelles se trouve une certaine quantité de collidine. Le même auteur a étudié la réaction de l'aldéhyde-ammoniaque sur l'éther acétylacétique. Cette réaction donne naissance à un composé azoté complexe

$$2(C^6H^{10}O^3) + C^2H^7OAz = 3H^2O + C^{14}H^{21}O^4Az,$$

qui, oxydé au moyen de l'acide azoteux, fournit un acide *dicarbocollidique :*

$$C^{10}H^{11}AzO^4 + 2CaO = 2CO^3Ca + C^8H^{11}Az.$$

La synthèse des homologues supérieurs de la série py-

(1) *Deutsche chem. Gesellschaft*, 1870, p. 262.
(2) *Ibid.*, 1873, p. 1459.
(3) *Comptes rendus hebdomadaires des séances de l'Académie des Sciences*, t. LXXXVIII, p. 454 et 1554.
(4) *Deutsche chem. Gesellschaft*, t. XIV, p. 1637.

ridique (parvoline, corindine, rubidine, viridine) n'a pas encore été réalisée.

III. — Sur les bases de synthèse possédant la même composition que les bases pyridiques et sur les bases pyridiques proprement dites.

Les bases qui possèdent la même composition que les bases pyridiques, et dont la synthèse a été réalisée en partant de corps gras, appartiennent-elles à la série pyridique?

Pour ce qui concerne la pyridine, la réponse à cette question est affirmative, car il n'y a, suivant toute probabilité, qu'une pyridine.

D'après Weidel (1), la comparaison cristallographique des chloroplatinates d'α et de β-picoline, et de la picoline de synthèse, montre que ces trois bases ne sont pas identiques. La picoline synthétique de Baeyer est donc la troisième picoline possible. Guidés par une idée théorique due à Baeyer, Weidel et Ciamician (2) ont démontré expérimentalement que les bases pyridiques de l'huile de Dippel proviennent de la réaction de l'ammoniaque et de la méthylamine de la gélatine sur l'acroléine fournie par la glycérine des corps gras.

D'après cela, la picoline dérivée de l'acroléine-ammoniaque est identique avec celle dérivée du tribromure d'allyle, et, bien que son produit d'oxydation ne soit pas connu, on peut la considérer comme une base pyridique au même titre que les autres bases de l'huile de Dippel.

Ainsi, il est établi que, dans la réaction d'un corps gras (glycérine) sur l'ammoniaque et sur la méthylamine, il se forme toute une série de bases pyridiques.

Les synthèses de Baeyer, Hantzsch, Chapmann et Smith, etc., présentent ceci de remarquable, qu'elles réa-

(1) *Deutsche chem. Gesellschaft*, t. XII, p. 1989.
(2) *Ibid.*, t. XIII, p. 65.

lisent le passage de la série grasse à la série pyridique. Ce passage étant possible, on conçoit la formation de bases pyridiques dans l'action de corps gras, tels que l'aldéhyde, l'aldol, les chlorure et bromure d'éthylidène, sur l'ammoniaque.

L'aldéhydine, ayant fourni à l'oxydation un acide méthyldicarbopyridique, doit prendre rang parmi les bases pyridiques. Il en est de même de l'aldol-collidine : Richard (1), en effet, par l'étude des chloroplatinates, a pu conclure à l'identité des deux bases. Le même auteur a également montré que l'aldéhydine est isomérique avec l'α-collidine dérivée de la cinchonine. D'ailleurs l'étude complète des collidines est loin d'être terminée, et il est nécessaire que toutes les collidines synthétiques soient oxydées avant qu'on puisse se prononcer d'une manière définitive sur leur identité ou sur leur isomérie avec les autres collidines.

L'état actuel de nos connaissances nous permet seulement d'affirmer que la picoline de synthèse, isomérique avec les deux picolines de l'huile de Dippel, est bien la troisième picoline prévue par la théorie ; que l'aldéhydine est isomérique avec l'α-collidine de la cinchonine, et qu'étant donnée la nature de son produit d'oxydation, elle est l'une des collidines possibles ; que ces deux bases doivent être considérées comme appartenant à la série pyridique au même titre que les bases de l'huile de Dippel.

IV. — Produits d'oxydation des bases pyridiques.

Les homologues de la pyridine, de la quinoléine, ainsi que la quinoléine elle-même et certains alcaloïdes naturels, fournissent par oxydation des acides azotés, dérivant du remplacement de l'hydrogène de la pyridine C^5H^5Az, par un ou plusieurs groupes CO^2H.

(1) *Bull. Soc. chim.*, t. XXXII, p. 486.

Ces acides *carbopyridiques* sont à la pyridine ce que les acides aromatiques (benzoïque, phtalique, etc.) sont à la benzine. Distillés avec la chaux, ils subissent le même ordre de décomposition, en donnant de l'acide carbonique et de la pyridine. La production d'acides carbopyridiques identiques, en partant des bases pyridiques, quinoléiques et des alcaloïdes naturels, établit une relation importante entre ces différents corps. En outre, la comparaison des propriétés des acides carbopyridiques est indispensable lorsqu'il s'agit de décider entre l'isomérie et l'identité de deux bases; aussi l'importance de ces composés n'échappera-t-elle à personne.

Le premier acide carbopyridique, l'acide nicotianique, fut obtenu par Huber en oxydant la nicotine (*voir* au Chapitre précédent).

En 1871, Dewar oxyda la picoline et décrivit un acide dicarboné en $C^7H^5AzO^4$, et un acide monocarboné, fusible au-dessus de 220°, auquel il assigna la formule $C^6H^7AzO^2$ (1).

La formule attribuée par Dewar à l'acide monocarboné indiquait une teneur trop forte en hydrogène; mais il est certain qu'il a obtenu le premier l'acide nicotianique ($C^6H^5AzO^2$) dérivé d'une base pyridique.

Weidel (2), en oxydant le mélange des picolines du goudron d'os, n'obtint que deux acides monocarbonés, les acides nicotianique et picolique, et fit remarquer que la picoline de Dewar renfermait évidemment une certaine quantité de lutidine. L'oxydation à chaud de la lutidine fournit à Boutlerow et Wischnegradsky un acide monocarboné, qu'ils identifièrent avec l'acide nicotianique (3).

Weidel et Herzig (4), trouvèrent parmi les produits

(1) *Chemical News*, t. XXIII, p. 38.
(2) *Deutsche chem. Gesellschaft*, t. XII, p. 1989.
(3) *Bull. Soc. chim.*, t. XXXIII, p. 533.
(4) *Monatshefte für Chemie*, t. I, p. 1 à 48.

d'oxydation des lutidines du goudron d'os, le troisième acide monocarbopyridique prévu, l'acide isonicotianique. Wischnegradsky ([3]) obtint un acide méthyldicarbopyridique en oxydant la collidine dérivée de l'aldéhyde. Cahours et Étard ([4]) ont montré récemment qu'il se forme de l'acide nicotianique dans l'oxydation de la thiotétrapyridine et de la collidine dérivée de la nicotine.

La description des acides carbopyridiques ne saurait trouver place ici. Je ferai seulement remarquer que ces acides peuvent être ramenés à cinq types différents, correspondant à des acides aromatiques. Ce sont :

1° Les acides monocarbopyridiques C^5H^4Az, CO^2H, correspondant à l'acide benzoïque;

2° Les acides dicarbopyridiques $C^5H^3Az\langle{}^{CO^2H}_{CO^2H}$, correspondant au *type* acide phtalique $C^6H^4\langle{}^{CO^2H}_{CO^2H}$;

3° Les acides tricarbopyridiques $C^5H^2Az(CO^2H)^3$, correspondant au *type* acide trimésique $C^6H^3(CO^2H)^3$;

4° Les acides méthyldicarbopyridiques $C^5H^2Az\langle{}^{CH^3}_{(CO^2H)^2}$, qui correspondent au *type* acide uvitique $C^6H^3\langle{}^{CH^3}_{(CO^2H)^2}$;

5° Les acides méthylcarbopyridiques $C^5H^3Az\langle{}^{CH^3}_{CO^2H}$, correspondant au *type* acide toluique $C^6H^4\langle{}^{CH^3}_{CO^2H}$. Je reviendrai sur ces intéressants composés lorsque j'étudierai la constitution des bases pyridiques et quinoléiques.

([1]) *Deutsche chem. Gesellschaft*, t. XII, p. 1506.

([2]) *Bull. Soc. chim.*, t. XXXIV, p. 455.

V. — Produits d'hydrogénation des bases pyridiques.

Wischnegradsky (¹), en soumettant la lutidine de la quinoléine brute à l'action du sodium et de l'alcool, a réussi à fixer 6 atomes d'hydrogène sur cette base. L'*hexahydrolutidine* est une base secondaire.

Hantzsch (²) a obtenu une *dihydrocollidine* dans l'action de l'aldéhyde-ammoniaque sur l'éther acétylacétique : il se forme en premier lieu un composé azoté et oxygéné

$$2(C^6H^{10}O^3) + C^2H^7OAz = 3H^2O + C^{14}H^{21}O^4Az,$$

lequel, soumis à l'action du gaz chlorhydrique sec, subit le dédoublement suivant :

$$C^{14}H^{21}AzO^4 + 2HCl = C^8H^{13}Az + 2CO^2 + 2C^2H^5Cl.$$

Cahours et Étard (³), en traitant la nicotine par le sélénium, ont obtenu également une dihydrocollidine.

Hofmann (⁴) a donné récemment un procédé général de synthèse des bases hydropyridiques : il distille un mélange de potasse, d'eau et d'un iodure d'ammonium pyridique. Il admet que, dans cette réaction, il y a dégagement d'oxygène, tandis que l'hydrogène de l'hydrate de potassium se porte sur le reste pyridique dont il remplace l'iode.

Ainsi, avec l'*iodure de méthylpyridylammonium*, on a

$$C^5H^5Az, CH^3I + KHO = O + KI + C^5H^5Az, CH^3, H.$$

La nouvelle base possède la composition et les pro-

(¹) *Bull. Soc. chim.*, t. XXXIV, p. 340.

(²) *Loco citato.*

(³) *Comptes rendus hebdomadaires des séances de l'Académie des Sciences*, t. XCII, p. 1079.

(⁴) *Deutsche chem. Gesellschaft*, t. XIV, p. 1497.

priétés d'une *dihydropicoline* ($C^6H^9Az.$) De même, avec l'iodure d'amylpyridylammonium, il se produit une *dihydrocorindine* $C^{10}H^{17}Az.$

Il existe quelques hydrures pyridiques naturels; j'en parlerai au Chapitre I de la troisième Partie.

VI. — De l'action physiologique des bases pyridiques.

L'action physiologique de la picoline a été étudiée par le Dr Mackendrick ([1]). Suivant cet auteur, la base et ses sels ont une action peu marquée. Les dérivés à radicaux alcooliques (éthers méthylique, éthylique, allylique) de l'acide dicarbopyridique sont des poisons très violents. La dipyridine, la dipicoline et l'acide dicarbopyridique seraient doués d'un pouvoir toxique plus grand encore.

DES BASES DE QUINOLÉINE.

I. — Historique.

En 1843, Runge ([2]) découvrit le *leucol*, base énergique contenue dans les produits de distillation du goudron de houille.

En 1845, Gerhardt ([3]) isola une base de même composition, la *quinoléine*, en soumettant à la distillation sèche un mélange de potasse caustique et de cinchonine. On considéra d'abord le leucol et la quinoléine comme des produits bien définis; les travaux de Laurent ([4]) et Hofmann ([5]) montrèrent que ces deux produits ne sont pas homogènes.

([1]) *Association française pour l'avancement des Sciences*, 1877, p. 351.
([2]) *Poggendorff Annalen*, t. XXXI, p. 68.
([3]) *Comptes rendus des travaux de Chimie* (1845), p. 30.
([4]) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XIX, p. 367.
([5]) *Ibid.*, t. IX, p. 128.

Gréville Williams (³) reprit cette étude et isola deux séries parallèles de bases homologues dont les premiers termes étaient la leucoline du goudron de houille, et la quinoléine dérivée des alcaloïdes oxygénés :

Leucoline	C^9H^7Az
Iridoline	$C^{10}H^9Az$
Cryptidine	$C^{11}H^{11}Az$
Quinoléine...	C^9H^7Az
Lépidine....................	$C^{10}H^9Az$
Dispoline..................	$C^{11}H^{11}A$
Tétrahiroline	$C^{12}H^{13}Az$
....	....

Les travaux de Williams portèrent principalement su la quinoléine, et il crut devoir considérer cette base comme isomérique avec la leucoline. Nous examinons plus loin la valeur des arguments qu'il a invoqués en faveur de cette isomérie. Faisons seulement remarquer que la leucoline a été en somme peu étudiée. En outre, à l'époque où Gréville Williams publia ses travaux, la distillation fractionnée était loin d'être aussi perfectionnée qu'elle l'est aujourd'hui, et l'on ne connaissait aucun procédé de purification de ces bases, qui sont toujours accompagnées d'une forte proportion de produits étrangers qui les souillent et empêchent le plus souvent la cristallisation des sels et la détermination exacte des constantes physiques.

Depuis trois ans, quelques auteurs ont étudié les produits d'oxydation et d'hydrogénation des bases de quinoléine. On a réussi à préparer une oxyquinoléine par un procédé semblable à celui qui fournit les phénols aromatiques. D'intéressants développements ont montré que cette oxyquinoléine présente une grande analogie avec les naphtols. Gréville Williams (²) a réalisé la transformation polymérique de la quinoléine et de la lépidine en

(¹) *Annales de Chimie et de Physique*, 3ᵉ série, t. XLV, p. 488.
(²) *Chemical News*, t. XXXVII, p. 85.

traitant ces bases par le sodium, comme l'avait fait Anderson pour les bases pyridiques.

D'après les travaux de Williams, Wischnegradsky, La Coste, Claus, etc., on sait que les bases de quinoléine sont comme les bases pyridiques des amines tertiaires. Wurtz (²) vient de montrer que la quinoléine s'unit à la chlorhydrine du glycol pour former une véritable névrine quinoléique. La quinoléine se combine également avec le bromure d'éthylène [Berend] (³).

Mais, au milieu de tant de travaux, ce sont les synthèses de la quinoléine et de la lépidine qui nous paraissent surtout dignes de fixer l'attention, moins peut-être à cause du jour qu'elles ont jeté sur la constitution de ces bases qu'en raison des analogies remarquables qu'elles ont révélées.

Je vais exposer cet ensemble de travaux, après avoir indiqué brièvement les modes de formation de la quinoléine.

II. — Modes de formation de la quinoléine.

On sait aujourd'hui que la quinoléine prend naissance :

1° Dans la distillation de la cinchonine, de la quinine, de la cinchonidine, de la quinidine, de la strychnine et de la brucine, avec un excès de potasse caustique (Gerhardt);

2° Dans la formation du *Stuppfett*, produit gras provenant du traitement des minerais de mercure dans les fours spéciaux (Schmidt et Goldschmiedt) (³);

3° Dans l'action de la chaux sur la berbérine (Boedeker) (⁴);

(¹) *Bull. Soc. chim.*, t. XXXVII, p. 194.
(²) *Deutsche chem. Gesellschaft*, t. XIV, p. 1349.
(³) *Monatshefte für Chemie*, t. II, p. 1.
(⁴) *Annalen der Chem. un Pharm.*, t. LXIX, p.

4° Dans la distillation sèche de l'acide trigénique (Liebig);

5° Dans la réaction de la chaux sur la thialdine (Liebig et Wöhler);

6° Dans l'électrolyse de l'azotate de cinchonine (Babo);

7° Dans la distillation sèche de l'acroléine-aniline (Kœnigs) (1);

8° Dans la décomposition pyrogénée de l'acridate de calcium (Graebe et Caro) (2);

9° Dans la distillation du chlorhydrate d'acide aniluvitonique avec la chaux sodée (Böttinger) (3);

10° Dans la distillation de l'acide cynurénique de Liebig en présence de la poudre de zinc et dans un courant d'hydrogène (Kretschy) (4).

III. — Synthèse des bases de quinoléine.

Les premières synthèses de la quinoléine sont dues à Kœnigs et à Baeyer (5).

Kœrner avait émis l'opinion que la quinoléine est une naphtaline dans laquelle un des groupes (CH) est remplacé par un atome d'azote. Kœnigs, adoptant cette idée et se fondant sur la synthèse de la naphtaline, réalisée par Aronheim en partant du phénylbutylène, fit passer des vapeurs d'allylaniline sur de l'oxyde de plomb chauffé au rouge,

$$\left.\begin{matrix} C^6H^5 \\ C^3H^5 \\ H \end{matrix}\right\} Az + 2PbO = 2Pb + 2H^2O + \begin{matrix} C^6H^4 \\ C^3H^3 \end{matrix} > Az.$$

La quinoléine fut isolée en distillant le produit brut avec de l'eau.

---

(1) *Deutche chem. Gesellschaft*, t. XIII, p. 911.
(2) *Ibid.*, t. XIII, p. 99.
(3) *Ibid.*, t. XIII, p. 2165.
(4) *Ibid.*, t. XII, p. 1673.
(5) *Ibid.*, t. XII, p. 453.

Par l'action à 140° du perchlorure de phosphore sur l'hydrocarbostyrile, Baeyer (¹) obtint une quinoléine dichlorée; ce composé, traité en solution alcoolique par l'amalgame de sodium, fut converti en quinoléine. Pour Baeyer, la formation de la quinoléine dichlorée se fait en trois phases : production d'un chlorure d'imide; substitution d'un atome de chlore à un atome d'hydrogène dans la chaîne latérale, et élimination de deux atomes d'hydrogène. De là, pour la quinoléine dichlorée, l'une des deux formules suivantes :

$$C^6H^4\left\langle\begin{matrix} CCl = CH \\ \quad\ | \\ Az = CCl \end{matrix}\right. \quad \text{ou} \quad C^6H^4\left\langle\begin{matrix} CH = CCl \\ \quad\ | \\ Az = CCl \end{matrix}\right.$$

et, pour la quinoléine, la formule de constitution

$$C^6H^4\left\langle\begin{matrix} CH = CH \\ \quad\ | \\ Az = CH \end{matrix}\right.$$

Baeyer et Jackson (²) ont effectué par le même procédé la synthèse d'une base en $C^{11}H^{11}Az$, identique ou isomérique avec la cryptidine. Partant du dérivé de l'acide phénylangélique (acide éthylphénylacrylique de Fittig), analogue à l'hydrocarbostyrile, les auteurs ont obtenu un dérivé monochloré $C^{11}H^{10}AzCl$ par l'action du perchlorure de phosphore. L'acide iodhydrique a transformé ce composé en éthylquinoléine

$$C^9H^6(C^2H^5)Az = C^{11}H^{11}Az.$$

La synthèse de Baeyer établit un rapport inattendu entre la quinoléine, la coumarine et l'indol. Depuis longtemps, en effet, Baeyer avait montré l'analogie constante qui existe entre la coumarine et le carbostyrile (³). La cou-

(¹) *Deutsche chem. Gesellschaft*, t. XII, p. 1320.

(²) *Ibid.*, t. XIII, p. 113.

(³) Les prévisions de Baeyer viennent d'être confirmées par Tiemann et Oppermann (*Deutsch. chem. Ges.*, t. XIII, p. 2056); par l'action de l'ammo-

marine dérive par simple déshydratation de l'acide orthocoumarique

$$C^6H^4 \Big\langle \begin{matrix} CH = CH - CO\,OH \\ OH. \end{matrix}$$

Elle possède donc la constitution

$$C^6H^4 \Big\langle \begin{matrix} CH = CH \\ \qquad | \\ O - CO. \end{matrix}$$

Le carbostyrile dérive de la même manière de l'acide ortho-amidocinnamique

$$C^6H^4 \Big\langle \begin{matrix} CH = CH - CO\,OH \\ AzH^2 \end{matrix} - H^2O = C^6H^4 \Big\langle \begin{matrix} CH = CH \\ \qquad | \\ AzH - CO. \end{matrix}$$

Se fondant sur la facile décomposition de la quinoléine monochlorée par l'eau à 120°, Friedlander et Ostermaier ont considéré tout récemment le carbostyrile comme une oxyquinoléine, et lui ont attribué la formule

$$C^6H^4 \Big\langle \begin{matrix} CH = CH \\ \qquad | \\ Az = C(OH) \end{matrix}$$

(*Deutsche chem. Ges.*, t. XIV, p. 1881, et t. XV, p. 332).

De même, l'hydrocarbostyrile sera

$$C^6H^4 \Big\langle \begin{matrix} CH^2 - CH^2 \\ \qquad | \\ AzH - CO \end{matrix} \quad \text{ou} \quad C^6H^4 \Big\langle \begin{matrix} CH^2 - CH \\ \qquad | \\ AzH - C(OH) \end{matrix}.$$

Nous venons de voir comment Baeyer a été amené à attribuer à la quinoléine une formule du même type.

L'indol, en sa qualité de dérivé de l'acide orthonitrocinnamique

$$C^6H^4 \Big\langle \begin{matrix} CH = CH.CO.OH \\ AzO^2 \end{matrix} = C^6H^4 \Big\langle \begin{matrix} CH^2 \\ Az \end{matrix} \Big\rangle CH + CO^2 + O^2,$$

niaque sous pression et à haute température sur la coumarine, ces savants ont obtenu une certaine quantité de carbostyrile.

peut être rapproché du carbostyrile, et, par suite, de la coumarine et de la quinoléine, quoique le rapport soit plus éloigné. Dewar avait déjà considéré l'indol comme étant à la quinoléine ce qu'est le pyrrol à la pyridine.

La synthèse de la quinoléine de Graebe et Caro tend à justifier le rapprochement que nous venons de signaler. Suivant ces auteurs, il y a formation simultanée de quinoléine et d'indol en quantité assez notable, dans la distillation de l'acide acridique avec la chaux vive.

D'après Graebe, on obtient une anthracène-quinoléine en chauffant un mélange de glycérine et de nitro-alizarine. Skraup ([1]), se basant sur cette expérience, chauffa un mélange d'acide sulfurique, de glycérine et de nitro-benzine ou d'aniline, et obtint une quantité notable de quinoléine. En substituant, dans cette réaction, les nitro-toluènes et les toluidines à la nitrobenzine et à l'aniline, Skraup isola des méthylquinoléines isomériques avec les lépidines, à cause de la position du groupe (CH^3), qu'il supposa fixé au noyau benzénique.

La synthèse d'une lépidine a été exécutée par Dœbner et de Miller ([2]), en chauffant un mélange d'aniline, de nitrobenzine, d'acide sulfurique et de glycol ou de paraldéhyde. Ils expliquent cette réaction complexe par les équations suivantes :

$$C^6H^7Az + 2(C^2H^6O^2) + O = C^{10}H^9Az + 5H^2O,$$
$$C^6H^7Az + 2(C^2H^4O) + O = C^{10}H^9Az + 3H^2O.$$

S'il faut en croire Kœnigs ([3]), la réaction de Skraup s'explique par la formation d'acroléine-aniline; celle-ci est oxydée par la nitrobenzine et il se forme de la quinoléine.

Quant au résidu de la nitrobenzine ($C^6H^5 - Az =$), il

([1]) *Monatshefte für Chemie*, t. I, p. 316, et t. II, p. 139-171.
([2]) *Deutsche chem. Gesellschaft*, t. XIV, p. 2812.
([3]) *Deutsch. chem. Ges.*, t. XIII, p. 911.

s'unirait à l'acroléine avec séparation d'eau pour produire une nouvelle quantité de quinoléine

$$\left.\begin{matrix} C^6H^5 \\ C^3H^4O \end{matrix}\right\} Az = \begin{matrix} C^6H^4 \\ C^3H^3 \end{matrix} > Az + H^2O.$$

On peut admettre aussi que l'acide sulfurique en excès déshydrate l'acroléine-aniline.

J'examinerai les conséquences que l'on peut tirer de cet ensemble de travaux, lorsque j'étudierai la quinoléine au point de vue de la constitution.

IV. — Produits d'oxydation des bases de quinoléine.

Les bases de quinoléine fournissent à l'oxydation des acides carbopyridiques et principalement des acides di et tricarbonés. Le fait de la production de ces acides établit un rapport intéressant entre les bases de quinoléine, les bases pyridiques et la plupart des alcaloïdes oxygénés. On sait que la quinine, la cinchonine, leurs isomères, etc. donnent des acides di ou tricarbopyridiques sous l'influence des oxydants.

V. — Produits d'hydrogénation des bases de quinoléine.

La synthèse des bases hydroquinoléiques a été effectuée par Wischnegradsky (1); en soumettant la quinoléine pure à l'action réductrice de l'étain et de l'acide chlorhydrique, il a obtenu une tétrahydroquinoléine $C^9H^{11}Az$, bouillant vers 245°. Kœnigs (2) a réussi à isoler une tétrahydrodiquinoléine $C^{18}H^{18}Az^2$, en chauffant au bain-marie un mélange de quinoléine, de poudre de zinc et d'ammo-

(1) *Bull. Soc. chim.*, t. XXXIV, p. 340.

(2) *Deutsche chem. Gesellschaft*, t. XIV, p. 98.

niaque. Jackson (1) a préparé depuis une tétrahydrométhylquinoléine $C^{10}H^{13}Az$.

Les tétrahydroquinoléines sont des amines secondaires.

Les bases de quinoléine fixent donc, en général, quatre atomes d'hydrogène comme la naphtaline.

VI. — De l'action physiologique des bases de quinoléine.

L'action physiologique de la quinoléine a d'abord été étudiée par M. le Dr Sakowsky (2). Ce savant reconnut les propriétés antipyrétiques de la base et proposa de l'employer dans les cas de fièvre intermittente. Selon Donath (3), la quinoléine et son chlorhydrate possèdent des propriétés non seulement antipyrétiques, mais antiseptiques. Le tartrate peut être administré à l'intérieur à la dose de 1gr à 2gr sans qu'on ait à craindre aucun phénomène d'intoxication. Ce sel est même employé dans certains services médicaux de Russie et d'Allemagne comme succédané du sulfate de quinine.

VII. — De l'isomérie entre la leucoline et la quinoléine.

Cette isomérie, selon Greville Williams, repose uniquement sur les deux caractères suivants :

1° La leucoline ne donne pas de bichromate cristallisé avec l'acide chromique;

2° Par l'action de l'iodure d'amyle et de l'ammoniaque, la même base ne se transforme pas en *cyanine*,

---

(1) *Deutsche chem. Gesellschaft*, t. XIV, p. 889.

(2) *Ibid.*, t. XIII, p. 2319.

(3) *Ibid.*, t. XIV, p. 178 et 1769.

matière colorante bleue, à laquelle G. Williams a assigné le mode de formation suivant :

$$2\left[\begin{matrix}C^9H^7\\C^5H^{11}\end{matrix}\right\}AzI\Big] + KHO = KI + H^2O + \left\{\begin{matrix}(C^9H^7C^9H^7)^{iv}\\C^5H^{10}I\\C^5H^{11}\end{matrix}\right\}Az^2.$$

D'après les récents travaux de Kœnigs [1] et de Hoogewerf et van Dorp [2], la quinoléine et la leucoline, lorsqu'on les oxyde par une solution bouillante de permanganate de potassium, donnent deux acides dicarbopyridiques fusibles, l'un à 220° (Weidel et Herzig), l'autre à 222°-225°. L'écart entre les deux points de fusion est si faible qu'il est permis de n'en point tenir compte et de considérer les deux acides comme identiques. Ce résultat est de la plus haute importance, car il remet en question l'isomérie entre la série du leucol et la série de la quinoléine. Le premier caractère différentiel invoqué par Gr. Williams nous semble insuffisant; quant à la valeur du deuxième, elle est incontestablement diminuée par le résultat dû aux recherches de Kœnigs, de Hoogewerf et de van Dorp. Sans doute, ce résultat a besoin d'être confirmé par l'étude comparative des propriétés des deux acides dicarbopyridiques, mais la question de l'isomérie entre la leucoline et la quinoléine est aujourd'hui une question ouverte.

DEUXIÈME PARTIE.

RECHERCHES EXPÉRIMENTALES.

Ces recherches ont été commencées en 1879. Interrompues par d'autres travaux, elles ont été reprises en 1880.

La formation simultanée de deux collidines isomé-

(1) *Deutsche chem. Gesellschaft*, t. XIV, p. 983.

(2) *Ibid.*, t. XII, p. 747.

riques dans l'huile de Dippel permettait de penser qu'il se produirait également des isomères dans la réaction de la potasse caustique sur la cinchonine et sur les alcaloïdes fixes en général.

L'étude détaillée de la quinoléine brute provenant de la cinchonine et de celle que fournit la brucine a justifié cette manière de voir.

J'ai soumis à la distillation fractionnée, d'abord 500gr, puis 2kg,900 d'huiles de quinoléine. En même temps, j'ai recherché quelles étaient les conditions les plus favorables à l'obtention des bases pyridiques qui se forment à côté des bases de quinoléine. Voici les proportions que je crois pouvoir indiquer; ce sont, d'ailleurs, à peu de chose près, celles qui sont employées dans la préparation industrielle de la quinoléine brute.

On mélange 1 partie de cinchonine avec 3 parties de potasse caustique en plaques, puis on distille jusqu'à l'apparition d'épaisses fumées blanches; il passe à la distillation des huiles et un liquide aqueux. On sépare au moyen de la potasse les alcaloïdes dissous dans l'eau. Finalement, on obtient une huile brune très foncée, que l'on rectifie une dernière fois. La quinoléine brute commence à bouillir vers 90°; dès que l'on chauffe, il se dégage de l'ammoniaque.

On a divisé les 3kg,400 de quinoléine brute en 3 portions qu'on a distillées de manière à isoler les fractions suivantes :

90°-110°	110°-130°	130°-160°	160-175°
175°-190°	190°-205°	205°-220°	

Jusqu'à cette température on s'est servi d'un appareil à trois boules Le Bel-Henninger. A partir de 220°, on a pris un appareil à trois boules plus petit, et l'on a recueilli les fractions

220°-230° 230°-235° 235°-250°

On a fractionné à part, et sans se servir d'appareil à boules, les bases supérieures (lépidine, dispoline, etc.). On a pris les fractions

250°-270° 270°-290° 290°-320°

en distillant sous pression réduite, afin d'éviter toute décomposition. Après dix séries de fractionnements, on a isolé les fractions suivantes, afin de les soumettre à une étude approfondie :

164°-170°	170°-175°	175°-185°	185°-190°	190°-200°
200°-205°	205°-215°	215°-221°	221°-225°	225°-230°

Les fractions

170°-175° 185°-190° 200°-205°

ont été mises à part. On a reconnu la nécessité de les sacrifier pour obtenir des produits plus purs. Bien que les bases pyridiques de la quinoléine brute puissent être beaucoup plus facilement séparées par la distillation que les bases du goudron de houille et de l'huile de Dippel, elles montrent cependant les unes pour les autres une adhérence remarquable qui ne se laisse jamais entièrement vaincre.

Voici les rendements obtenus : la lutidine bouillant à 165° et la collidine bouillant à 195° se forment en quantités à peu près égales. La fraction (175°-185°) qui renferme l'α-collidine est environ le tiers de celle qui contient la lutidine. On a isolé ainsi 180^{gr} de lutidine et 65^{gr} d'α-collidine (passant de 178° à 183°). La fraction 205°-215° pesait 50^{gr}; mais, ainsi que nous l'avons reconnu plus tard, elle contenait un mélange de bases encore plus adhérentes les unes aux autres que les bases pyridiques. Nous reviendrons dans un autre Chapitre sur la distillation fractionnée des bases bouillant au-dessus de 200°.

Les fractions renfermant les bases pyridiques augmentaient d'une manière notable à partir de 160°. Les fractions inférieures contenaient infiniment moins de matière, comme on le verra.

Vers 205°, l'odeur pyridique s'affaiblit, et l'on perçoit bientôt une odeur plus pénétrante et plus désagréable, qui est celle des bases de quinoléine. Cette odeur varie peu de 205° à 300° et au-dessus. Quant à l'odeur des fractions renfermant les bases pyridiques, elle se modifiait suivant que l'une ou l'autre des nouvelles bases se trouvait en présence. Je ferai remarquer que l'odeur de la fraction 205°-215° avait beaucoup d'analogie avec celle de l'indol. Avec un peu d'habitude, il est facile de reconnaître à l'odeur chacune des bases de la quinoléine brute. Pendant les distillations, on n'éprouvait aucun phénomène physiologique; mais, après chaque série de fractionnements, on souffrait d'un assez violent mal de tête, accompagné parfois de vertige, et presque toujours suivi de somnolence. Ce sont ces effets observés sur moi-même qui m'ont engagé à étudier l'action physiologique des bases de la quinoléine brute.

Ces phénomènes n'ont jamais été de bien longue durée : le grand air suffisait généralement à dissiper le malaise éprouvé.

I. — Examen des premières fractions.

Première fraction 90°-110°. — Cette fraction était aqueuse; elle a été recueillie dans un matras entouré d'un mélange de glace pilée et de sel. Elle contenait une base d'odeur forte et désagréable. On l'a saturée par l'acide chlorhydrique, et on a transformé le chlorhydrate en chloroplatinate; ce dernier sel s'est déposé lentement. Après une cristallisation dans l'eau bouillante, il se présentait sous la forme de paillettes brunâtres. Il a été analysé dans

cet état, après avoir été desséché pendant deux heures à 100°.

Matière	0gr,3915
Platine	0gr,161

soit

Pt pour 100	41,12

Après trois cristallisations dans l'eau chaude, il s'est déposé sous la forme de belles paillettes brillantes, d'un jaune orangé, solubles dans l'eau, insolubles dans l'alcool.

L'analyse a fourni les nombres suivants :

I.	Matière.....................	gr 0,4161
	Platine.....................	0,1718
II.	Matière.....................	0,476
	Acide carbonique...........	0,930
	Eau	0,109

	Trouvé pour 100.		
	I.	II.	$(CH^5Az, HCl)^2 + PtCl^4$.
C.........	»	5,31	5,07
H.........	»	2,55	2,53
Pt.	41,05	»	41,56

Pendant les calcinations du sel, on a observé la formation d'un sublimé blanc qui a disparu lorsque la température a été portée au rouge. En même temps, il s'est dégagé une odeur entièrement différente de l'odeur pyridique. La quantité de chloroplatinate obtenue correspondait à 1gr de base environ. Ainsi que nous l'avons fait remarquer, cette base était dissoute dans l'eau; il est très probable que la plus grande partie s'en est perdue pendant la distillation de la cinchonine.

Les analyses et les propriétés du chloroplatinate ne laissent subsister aucun doute sur la nature de la base contenue dans la première fraction. Cette base est la méthylamine, et elle constitue l'un des produits de l'action

de la potasse caustique sur la cinchonine. On sait que la même base prend naissance lorsqu'on fait agir la potasse caustique sur la caféine (Wurtz) et sur la codéine (Anderson).

Deuxième fraction. — Cette fraction était très peu abondante ; elle renfermait encore de l'eau et une petite quantité d'une base douée d'odeur pyridique, insoluble dans l'eau, soluble dans un excès d'acide chlorhydrique. Le chlorhydrate a été abandonné dans le vide sec ; au bout de quelques jours on a obtenu de petits cristaux lamelleux très déliquescents. Le chlorhydrate a été transformé en chloroplatinate. Ce sel s'est déposé assez rapidement : il constituait une poudre cristalline jaune. Les eaux mères ont laissé déposer un mélange de fines paillettes jaunes et de quelques paillettes d'un rouge orangé, fait sur lequel j'aurai à revenir.

Après deux cristallisations dans l'eau tiède, ce sel a donné les nombres suivants à l'analyse :

Matière	$0^{gr},4115$
Platine	$0^{gr},128$

	Trouvé pour 100.	$(C^7H^9AzHCl)^2 + PtCl^4$.
Pt	31,10	31,47

Pendant la calcination, le chloroplatinate jaune s'est comporté comme un sel pyridique ; il a d'abord fondu, puis il a dégagé l'odeur pyridique. La base contenue dans la deuxième fraction présente donc la composition de la lutidine.

Troisième fraction 130°-160°. — Cette fraction a été laissée pendant vingt-quatre heures en contact avec des fragments de potasse caustique préalablement fondue.

---

(1) Elle est identique avec la lutidine contenue dans la fraction suivante, et a été entraînée à la distillation.

Décantée, elle a été rectifiée à part : quelques gouttes passaient de 130° à 150°, et le thermomètre s'est élevé très lentement de 150° à 160°; à cette température, il ne restait plus de liquide dans le ballon. Cette dernière fraction contenait environ 3gr d'une base douée d'odeur pyridique, insoluble dans l'eau; elle a été transformée en chlorhydrate, puis en un sel de platine qui a été purifié et analysé :

		gr
I.	Matière....................	0,3268
	Platine....................	0,102
II.	Matière....................	0,3390
	Platine....................	0,106
III.	Matière....................	0,335
	Acide carbonique...........	0,327
	Eau........................	0,103

	Trouvé pour 100.			
	I.	II.	III.	$(C^7H^9Az.HCl)^2+PtCl^4$.
C....	»	»	26,62	26,84
H....	»	»	3,41	3,20
Pt....	31,21	31,27	»	31,47

La base est donc une lutidine : elle est très probablement identique avec la lutidine d'Anderson ; mais elle est contenue en quantité si minime dans la quinoléine brute qu'il m'a été impossible de comparer d'une manière complète les propriétés des deux bases et de leurs sels. On comprendra que j'annonce cette identité avec une certaine réserve. Le chloroplatinate de la lutidine contenue dans la fraction 130°-160° est jaune d'or; tandis que celui de la lutidine bouillant à 165°-166° est rouge orangé. Pensant qu'il pouvait être resté un peu de cette dernière lutidine dans la fraction, j'ai lavé à l'eau, puis à l'alcool fort, le chloroplatinate jaune. Le lendemain, il s'est déposé une très petite quantité d'un sel rouge orangé; l'eau mère

alcoolique, évaporée au tiers, a laissé déposer de petits cristaux jaunes mélangés de quelques paillettes rouges.

La deuxième et la troisième fraction contenaient donc toutes deux une très faible proportion de la lutidine supérieure. Ce fait s'explique facilement; en effet, les premières fractions étaient très petites, comparées à la fraction 160°-175° qui renfermait à elle seule 145^{gr} de matière au bout de quatre fractionnements. De plus, ces premières fractions étaient encore aqueuses et les deux bases ont été entraînées à la distillation. Le sel rouge a été séparé du sel jaune et analysé :

Matière	$0^{gr},1630$
Platine	$0^{gr},0509$

	Trouvé pour 100.	$(C^7H^9AzHCl)^2+PtCl^4$.
Pt	31,23	31,47

La séparation des deux sels a pu être effectuée au moyen de l'eau tiède dans laquelle le sel rouge était plus soluble que le sel jaune. J'ai observé aussi que l'alcool à 90° dissolvait une quantité du sel rouge notablement plus grande.

Après les analyses, il ne m'est pas resté assez des deux chloroplatinates pour déterminer exactement leurs coefficients de solubilités. Toujours est-il que ces solubilités étaient différentes.

Enfin, j'ai soigneusement rectifié la fraction passant de 160° à 165°; je l'ai traitée par l'acide chlorhydrique, puis par le chlorure de platine. Il s'est déposé bientôt un mélange de paillettes jaunes et de paillettes d'un rouge orangé ; on les distinguait facilement en les examinant à la loupe.

Ainsi, deux lutidines prennent naissance dans la distillation de la cinchonine avec la potasse, et l'on pourra

séparer ces deux bases par la distillation fractionnée, à condition d'employer une quantité de quinoléine brute assez grande. Les lutidines contenues dans le goudron animal ne peuvent être séparées par le même moyen (Weidel, Herzig).

La fraction bouillant de 160° à 165°, que Greville Williams a isolée dans la distillation de la quinoléine brute, renfermait un mélange des deux lutidines ([1]). Le même auteur a signalé la présence de la pyridine et de la picoline dans les premières fractions des huiles de quinoléine ([2]). On voit que je n'ai rencontré ni l'une ni l'autre de ces deux bases, qui sont faciles à distinguer de la lutidine par leur grande solubilité dans l'eau. Je n'ai pas non plus trouvé de pyrrol.

A côté des lutidines dont je viens de signaler l'isomérie, il s'est formé une très petite quantité de produits neutres. Je les ai isolés en épuisant par l'éther la solution chlorhydrique très acide des bases pyridiques. Desséchés sur le chlorure de calcium, puis distillés, ces produits ont fourni les fractions suivantes :

115°-130° 130°-140° 140°-150° 150°-165°

Les trois dernières fractions ne contenaient que quelques gouttes de liquide et n'ont pu être examinées. Elles étaient neutres, insolubles dans l'eau, et possédaient une odeur éthérée assez forte.

La première fraction passant de 115° à 130° était douée d'une odeur de fruit douce et agréable. Le liquide était très mobile, incolore, insoluble dans l'eau; il ne se combinait pas avec le bisulfite de sodium, même au bout de plusieurs jours. A la distillation, quelques gouttes seulement passaient de 115° à 122°; à 124°, on a remarqué un

([1]) *Annales de Chimie et de Physique*, t. XLV, p. 488.
([2]) *Dictionnaire de Chimie*, articles *Pyridine* et *Picoline*. — *Transactions of the Royal Society of Edinburgh*, 2e Partie, t. XXI, p. 313.

point d'arrêt du thermomètre; on a analysé ce liquide, après l'avoir desséché sur le chlorure de calcium.

	gr
Matière	0,3701
Acide carbonique	0,868
Eau	0,364

soit, en centièmes,

C	63,96
H	10,93

Les rapports trouvés entre le carbone, l'hydrogène et l'oxygène, sont conformes à ceux qu'exige la formule des éthers de la série grasse :

	Éthers en $C^6H^{12}O^2$.	Éthers en $C^7H^{14}O^2$.
C pour 100	62,07	64,61
H pour 100	10,34	10,78

On a donc eu affaire à un éther en $C^7H^{14}O^2$, mélangé sans doute d'une très petite quantité d'un éther en $C^6H^{12}O^2$.

Un dosage d'azote a montré que la substance étudiée n'était pas azotée; en effet, $0^{gr},2520$ de matière ont donné 1^{cc} d'azote seulement.

Le liquide a été ensuite saponifié; pour cela, on l'a chauffé à 110° en tube scellé avec une lessive de potasse. On a pu constater dans cette expérience la formation de l'acide acétique; le liquide surnageant, qui était doué d'une odeur pénétrante, a été perdu.

Mais, si l'on s'en rapporte au point d'ébullition (124°), à l'analyse et à l'ensemble des caractères plus haut mentionnés, on voit que l'éther en question était l'acétate d'amyle.

Quatrième fraction : 164°-170°. — Cette fraction était très abondante, ainsi que les fractions suivantes. Les produits bruts de la distillation fractionnée des huiles de

quinoléine sont colorés en jaune; ils contiennent une substance étrangère, très adhérente, dont il est très difficile de les débarrasser. J'ai donc cherché à purifier les fractions dont l'étude va nous occuper maintenant. Le procédé suivant fournit un excellent moyen de les obtenir pures.

On traite par un grand excès d'acide chlorhydrique étendu; on épuise deux ou trois fois la solution limpide par l'éther; on décompose par un excès de lessive de potasse concentrée, et on agite de nouveau avec l'éther. Le tout est séché sur la potasse caustique, puis distillé. En général, il est bon de répéter ce traitement plusieurs fois.

La fraction 164°-170° contient une base possédant également la composition d'une lutidine. Cette base bout d'une manière constante à 165°-166° (non corrigé), sous une pression de $0^m,763$. A l'état de pureté, elle constitue un liquide incolore, mobile, réfringent, très hygroscopique, d'une odeur spéciale et d'une saveur brûlante. Elle se colore rapidement en jaune au contact de l'air et à la lumière. Elle distille sans décomposition, mais on observe qu'il reste dans le ballon, à la fin de la distillation, un produit basique foncé, assez épais, résultant sans doute d'une polymérisation partielle de la base. Sa densité à 0° est de 0,95935. Elle est presque insoluble dans l'eau, très soluble dans l'alcool et l'éther.

La densité de vapeur a été déterminée au moyen de l'appareil de V. Meyer :

Pression barométrique......	763^{mm}
Température	+ 14°
Volume (mesuré directement).	$18^{cc},3$
Poids de la matière	$0^{gr},085$

Densité calculée pour la formule C^7H^9Az.	Densité trouvée.
3,70	3,81

L'analyse a donné :

I.	Matière	0gr,3148
	Acide carbonique	0,904
	Eau	0,249
II.	Matière	0,2504
	Acide carbonique	0,7186
	Eau	0,1985
III.	Matière	0,264
	Acide carbonique	0,7589
	Eau	0,2114
IV.	Matière	0,214
	Volume de l'azote à 16° et sous 754mm de pression	24cc
V.	Matière	0gr,177
	Volume de l'azote à 17° et sous 759mm de pression	19cc,7

soit, en centièmes,

	Trouvé. I.	II.	III.	IV.	V.	Théorie pour C^7H^9Az.
C	78,32	78,27	78,40	»	»	78,50
H	8,78	8,80	8,90	»	»	8,42
Az	»	»	»	12,97	12,90	13,08

Le chlorhydrate C^7H^9AzHCl se présente sous la forme de cristaux blancs, lamelleux; il est excessivement déliquescent.

Analyses.

I.	Matière	0gr,223
	Chlorure d'argent	0,2256
II.	Matière	0,300
	Acide carbonique	0,640
	Eau	0,198

	Trouvé. I.	II.	Théorie pour C^7H^9AzHCl.
C	»	58,20	58,53
H	»	7,33	6,96
Cl	24,72	»	24,74

Le bromhydrate C^7H^9Az, HBr constitue de petits cristaux blancs; il est aussi très déliquescent, un peu moins cependant que le chlorhydrate, qui se liquéfie presque instantanément à l'air.

Analyses.

		gr
I.	Matière	0,4917
	Bromure d'argent	0,490
II.	Matière	0,243
	Bromure d'argent	0,2435
III.	Matière	0,400
	Acide carbonique	0,6515
	Eau	0,2020

	Trouvé.			Théorie pour
	I.	II.	III.	C^7H^9Az, HBr.
C	»	»	44,42	44,68
H	»	»	5,60	5,32
Br	42,36	42,64	»	42,55

Le chloroplatinate, qui cristallise en belles paillettes d'un rouge orangé, a donné :

		gr
I.	Matière	0,3206
	Platine	0,1005
II.	Matière	0,4350
	Platine	0,1365

ou, en centièmes,

	Trouvé.		
	I.	II.	$(C^7H^9Az, HCl)^2 + PtCl^4$.
Pt	31,35	31,38	31,47

Le chloroplatinate de β-lutidine est modifié par l'eau chaude qui lui fait perdre 2^{mol} d'acide chlorhydrique : le *chloroplatinite* ainsi formé cristallise en petites paillettes d'un jaune clair dont la composition est exprimée par la formule

$$PtCl^2 \begin{cases} C^7H^9AzCl \\ C^7H^9AzCl. \end{cases}$$

Analyse.

Matière	....	$0^{gr},3310$
Platine	....	$0^{gr},1173$

	Trouvé.	$PtCl^4(C^7H^9AzCl)^2$.
Pt pour 100	35,45	35,62

Le chloraurate de lutidine est en belles paillettes d'un jaune vif.

Analyse.

Matière	....	$0^{gr},296$
Or	....	$0^{gr},1277$

	Trouvé.	$C^7H^9Az, HCl + AuCl^3$.
Au pour 100	43,20	44,00

Anderson (¹) a montré que les chloroplatinates des bases pyridiques jouissent de la curieuse propriété de perdre 2^{mol} d'acide chlorhydrique par l'ébullition prolongée de leurs solutions aqueuses. Les sels ainsi obtenus présentent une composition exprimée par la formule générale

$$(C^nH^{2n-5}AzCl)^2 + PtCl^2.$$

Lorsque l'ébullition n'a pas été de longue durée, il se forme des sels doubles qui constituent de véritables combinaisons du chloroplatinate normal avec le chloroplatinate modifié ou chloroplatinite

$$(C^nH^{2n-5}Az, HCl)^2 + PtCl^4 + (C^nH^{2n-5}AzCl)^2, PtCl^2.$$

J'ai observé que les sels d'or de la β-lutidine peuvent subir des modifications semblables. Cette propriété, regardée jusqu'ici comme caractéristique des sels de platine, est donc commune aux chloraurates et aux chloroplatinates. Voici dans quelles conditions ces modifications se produisent.

On mélange deux solutions bouillantes de chlorhydrate de lutidine et de chlorure d'or ; un composé rouge foncé se

(¹) *Ann. der Chem. und Pharm.*, t. XCVI, p. 200.

précipite immédiatement. On fait bouillir seulement jusqu'à dissolution complète et bientôt on voit se déposer un sel nouveau. Ce sel cristallise en petites paillettes rouges à reflets dorés, tandis que le chloraurate normal se présente sous la forme de belles paillettes d'un jaune éclatant. L'analyse a conduit à la formule du sel double

$$C^7H^9AzHCl, AuCl^3 + (C^7H^9Az.Cl)^2, AuCl.$$

Dosages d'or.

		gr
I.	Matière	0,265
	Or	0,1074
II.	Matière	0,231
	Or	0,0939

	Trouvé. I.	Trouvé. II.	Théorie pour $C^7H^9Az, HCl, AuCl^3 + (C^7H^9Az)^2, AuCl^3$.
Au pour 100	40,54	40,65	40,78

En prolongeant l'ébullition, j'ai obtenu quelques décigrammes d'une poudre cristalline d'un rouge foncé. Ce sel ne s'est déposé qu'au bout de plusieurs jours; sa composition s'approche de la formule $(C^7H^9Az)^2, AuCl^3$, ainsi que le prouvent les analyses. Mais je n'ai pas réussi à le séparer complètement du sel double qui semble se former avec le plus de facilité. L'excès d'or et de chlore trouvé indique la présence de ce dernier sel :

		gr
I.	Matière	0,214
	Or	0,0817
II.	Matière	0,2045
	Chlorure d'argent	0,1724

	Trouvé.	Théorie pour $AuCl^3, (C^7H^9Az)^2$.
Au pour 100	38,17	38,00
Cl »	20,85	20,60

Les nouveaux sels correspondent au sel double d'Anderson

$$(C^7H^9Az, HCl)^2, PtCl^4 + (C^7H^9AzCl)^2, PtCl^2,$$

et au chloroplatinite

$$PtCl^2 \begin{matrix} \diagup C^7H^9AzCl \\ \diagdown C^7H^9AzCl \end{matrix}$$

que l'on peut considérer aussi comme une combinaison de chlorure platinique et de la base $PtCl^4, (C^7H^9Az)^2$, en admettant que l'eau bouillante enlève les 2^{mol} d'acide chlorhydrique aux 2^{mol} de chlorhydrate de lutidine.

Dewar (1) a obtenu également deux combinaisons platiniques curieuses en étudiant les sels de la picoline.

L'une de ces combinaisons a pour formule

$$(C^6H^7Az)^2 + PtCl^4$$

et peut être envisagée, selon l'auteur, comme une combinaison de 2^{mol} de base avec 1^{mol} de chlorure platinique.

L'autre sel

$$C^6H^7Az + PtCl^4$$

résulterait, d'après Dewar, de la combinaison d'une seule molécule de base avec 1^{mol} de tétrachlorure de platine. Je n'ai jamais obtenu une combinaison analogue entre la lutidine et le chlorure de platine.

Cinquième fraction 170°-175°. — Cette fraction contient un mélange de la lutidine que nous venons d'étudier (appelée β-*lutidine* par Dewar) et d'α-collidine.

Sixième fraction 175°-185°. — C'est dans cette fraction que se trouve la première collidine ou α-collidine dérivée de la cinchonine. Dans la nombreuse série de fractionnements que j'ai faits, j'ai toujours remarqué un point d'arrêt au thermomètre entre 179° et 181°. L'α-collidine

(1) *Association française pour l'avancement des Sciences* (1877), p. 349.

bout donc, à peu de chose près, à la même température que la collidine découverte par Anderson dans l'huile de Dippel. Rappelons que Greville Williams, pour distinguer la collidine de la cinchonine de celle du goudron d'os, avait nommé la première de ces bases *β-collidine* et la seconde *α-collidine*. Nous appellerons α-collidine celle qui bout à 179°-181°, et β-collidine celle dont le point d'ébullition est situé à 195°-196°, et qui est contenue dans la fraction 190°-200° de la quinoléine brute (voir *huitième fraction*).

Septième fraction 185°-190°. — Cette fraction a été prise pour séparer complètement les deux collidines. L'analyse a donné des nombres conduisant à la formule de la collidine ; mais, en préparant une certaine quantité de chloroplatinate, il m'a été facile de distinguer à la loupe et au microscope le mélange de deux sels. Le chloroplatinate d'α-collidine est en effet jaune, tandis que le chloroplatinate de β-collidine est d'un rouge orangé foncé. J'ai donc pu vérifier directement la présence des deux bases dans la fraction 185°-190°, comme j'avais pu le faire pour la fraction 160°-165°, qui contenait le mélange des deux lutidines.

Huitième fraction 190°-200°. — J'ai purifié cette fraction, avant de la soumettre à l'analyse, en employant le procédé qui m'avait servi à obtenir la β-lutidine à l'état de pureté. L'aspect de la collidine contenue dans la fraction 190°-200° rappelle tout à fait celui de la lutidine précédemment décrite. Elle est parfaitement incolore, mobile, réfringente, très hygroscopique, d'une odeur particulière, moins forte que celle de la lutidine, d'une saveur brûlante. Comme la lutidine, elle se colore rapidement en jaune à l'air et à la lumière. Elle bout d'une manière constante à 195°-196° (non corrigé), sous la pression de 753mm,3. Elle distille sans décomposition, mais paraît subir comme la lutidine une polymérisation partielle vers la fin de la distil-

lation. Elle est à peine soluble dans l'eau, soluble dans l'alcool, très soluble dans l'éther.

Sa densité à 0° a été trouvée égale à 0,96562. Sa densité de vapeur a été déterminée au moyen de l'appareil de V. Meyer :

Pression barométrique...	$759^{mm},4$
Volume mesuré	19^{cc}
Température............	$+17°$
Matière.................	$0^{gr},0955$

Densité calculée pour la formule $C^8H^{11}Az$...	4,19
Densité trouvée	4,25

Analyses.

		gr
I.	Matière	0,3210
	Acide carbonique	0,9360
	Eau.....................	0,2716
II.	Matière..................	0,2850
	Acide carbonique	0,8250
	Eau.....................	0,2386
III.	Matière..................	0,1990
	Acide carbonique	0,5780
	Eau.....................	0,172
IV.	Matière..................	0,1920
	Acide carbonique.........	0,5580
	Eau.....................	0,1650

	Trouvé.				Théorie pour $C^8H^{11}Az$.
	I.	II.	III.	IV.	
C......	79,52	78,95	79,21	79,26	79,33
H......	9,40	9,30	9,60	9,55	9,10
Az.....	»	»	»	»	11,5

Dosages d'azote.

I.	Matière............................	$0^{gr},129$
	Volume d'azote à 18° et sous 771^{mm} de pression.........................	13^{cc}
II.	Matière......................... ...	$0^{gr},160$
	Volume d'azote à 20° et sous $757^{mm},7$ de pression..................... . .	16^{cc}

	Trouvé.		
	I.	II.	$C^8H^{11}Az$.
Az pour 100.....	11,55	11,40	11,57

Le chlorhydrate $C^8H^{11}Az, HCl$ se présente sous la forme de petits cristaux blancs lamelleux, très déliquescents.

Matière..................	0gr,3350
Chlorure d'argent.........	0gr,300

	Trouvé.	$C^8H^{12}AzCl$.
Cl pour 100.......	22,15	22,54

Action de l'acide iodhydrique à haute température sur la β-collidine.

Lorsqu'on chauffe en tubes scellés à 240°-250° de la β-collidine avec un grand excès d'acide iodhydrique concentré, on obtient un composé en $C^8H^{12}AzI^3$ qui peut être considéré comme un iodhydrate de diiodure $C^8H^{11}AzI^2, HI$. Ce composé se présente sous la forme d'un liquide brun très épais.

Analyse.

		gr
I.	Matière..................	0,6674
	Iodure d'argent..........	0,9484
II.	Matière..................	0,3586
	Acide carbonique........	0,2364
	Eau.....................	0,0770
III.	Matière..................	0,5210
	Iodure d'argent..........	0,7327

Les nombres trouvés indiquent la présence d'une petite quantité d'acide iodhydrique, dont il n'est guère possible de séparer l'iodure en question. Ladenburg a observé la formation du même composé iodé en traitant l'aldéhydine par l'acide iodhydrique concentré.

	Trouvé. I.	II.	III.	Théorie pour $C^8H^{11}AzI^2,HI$.
C pour 100......	»	17,97	»	19,00
H »	»	2,38	»	2,38
I »	76,77	»	76,00	75,74

Le chloroplatinate constitue une poudre cristalline d'un rouge orangé foncé.

I.	Matière..................	0gr,3360
	Platine..................	0,1010
II.	Matière..................	0,2750
	Platine..................	0,0823
III.	Matière..................	0,3670
	Acide carbonique..........	0,3910
	Eau......................	0,1300

soit, en centièmes,

	Trouvé. I.	II.	III.	$(C^8H^{11}Az,HCl)^2 + PtCl^4$.
C........	»	»	29,05	29,36
H........	»	»	3,93	3,65
Pt.......	30,05	29,92	»	30,12

L'eau bouillante transforme le chloroplatinate comme le sel correspondant de lutidine.

Le chloroplatinite $PtCl^2 \langle {C^8H^{11}AzCl \atop C^8H^{11}AzCl}$, se présente sous la forme d'une poudre jaune cristalline.

Analyse.

Matière..................	0gr,312
Platine..................	0gr,1051

	Trouvé.	Théorie pour $PtCl^4,(C^8H^{11}Az)^2$.
Pt pour 100....	33,70	33,90

La β-collidine forme deux chloraurates, comme l'aldol-

collidine. Tous deux cristallisent en petites paillettes d'un jaune vif. Le premier de ces sels possède une composition exprimée par la formule.

$$C^8H^{11}Az, HCl + AuCl^3.$$

Matière..................	0gr,3230
Or......................	0gr,1369

	Trouvé.	Théorie pour $C^8H^{11}Az, HCl + AuCl^3$.
Au pour 100......	42,45	42,67

Le second sel est un sesquichloraurate

$$2(C^8H^{11}Az, HCl) + 3AuCl^3.$$

Matière..................	0gr,2710
Or......................	0gr,1304

	Trouvé.	Théorie pour $(C^8H^{11}Az, HCl)^2 + 3AuCl^3$.
Au pour 100.....	48,10	48,16

Le chloromercurate est en petites aiguilles microscopiques blanches, se colorant en rose à l'air, fusibles sous l'eau tiède en une masse sirupeuse brune. Ce sel paraît assez altérable.

Matière....................	0gr,330
Chlorure d'argent..........	0gr,320

	Trouvé.	Théorie pour $(C^8H^{11}Az, HCl)^2 + HgCl^2$.
Cl pour 100........	23,96	24,23

Le chloromercurate de β-collidine est peu soluble dans l'eau, insoluble dans l'alcool concentré, presque insoluble dans l'alcool étendu.

II. — Examen des fractions supérieures.

Premiers fractionnements. — En examinant les fractions supérieures à 200° obtenues dans la distillation fractionnée de 500gr de quinoléine brute, je n'ai pas tardé à reconnaître que j'avais affaire à un mélange de plusieurs bases particulièrement adhérentes les unes aux autres. Comme nous le verrons, les bases de quinoléine présentent une adhérence beaucoup plus grande encore que les bases pyridiques.

Dans la distillation générale, j'avais d'abord pris les fractions 200°-205°, 205°-214°, 214°-221°, 221°-226° et 226°-230°. J'ai repris la distillation fractionnée de ces portions en me servant d'un petit appareil à trois boules Le Bel-Henninger.

La fraction 200°-205° est rentrée presque entièrement dans celle passant de 190° à 200°. La fraction 205°-214° était abondante; la fraction 214°-221° lui était sensiblement égale. La fraction 221°-226°, d'abord très petite, a augmenté peu à peu, mais a diminué ensuite en rentrant dans la fraction 226°-231°.

Dans les deux premières séries, on a remarqué un point d'arrêt situé vers 218°. Mais, dans la troisième série, la fraction 214°-221° a sensiblement diminué, tandis que les fractions 205°-214° et 221°-226° augmentaient.

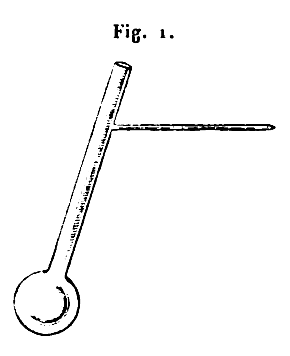
Dans la quatrième série, le poids de la fraction 205°-214° est demeuré à peu près le même, et l'on a bientôt remarqué au thermomètre un point d'arrêt situé vers 210°. Par contre, le poids de la fraction 221°-226° a diminué, et l'on a observé un autre point d'arrêt dans la fraction 226°-231°, situé vers 228°.

Dans la cinquième série, une petite partie de la fraction 205°-214° a passé entre 200° et 205°, mais le point d'arrêt situé vers 210° s'est maintenu. La fraction 226°-231°

n'ayant pas changé de poids, on l'a analysée ainsi que la fraction 221°-226°.

Chacune des fractions décrites étant relativement petite, j'ai jugé nécessaire de reprendre le fractionnement des fractions supérieures à 200° provenant de 2kg,900 de quinoléine brute. Ces fractionnements ont été exécutés non plus dans des ballons munis d'appareils à boules,

Fig. 1.



mais dans des ballons à long col auxquels était soudé le tube abducteur. Ces ballons m'ont rendu aussi de très grands services dans la distillation fractionnée des huiles de brucine.

Dans la première distillation, j'ai recueilli des produits passant en quantité notable :

1° De 206° à 215°;

2° De 215° à 225°;

3° De 225° à 234°.

Deuxième série. — Le produit passant de 206° à 215° s'est résolu en grande partie en liquide bouillant à 200° et entre 200° et 205°.

Le point d'ébullition de la partie bouillant à 215°-225° s'est partiellement abaissé, ainsi que celui de la partie bouillant à 225°-234°.

Dans cette série de distillations, on a recueilli les fractions suivantes, qui ont été pesées :

212°-218°	25^{gr}
218-226	15
226-230	7

La partie passant de 218° à 226° a fourni une nouvelle quantité de produit passant entre 205° et 218°.

Troisième série. — Le produit passant de 212° à 218° s'est résolu :

1° En produit passant à 205°-210°, soit 18^{gr};

2° En produit passant à 210°-220°, 15^{gr};

3° En produit passant au-dessus de 220°, 7^{gr}.

Quatrième série — Les 18^{gr} passant à 205°-210° ont fourni

1° 7^{gr} de 200° à 205°;

2° 7^{gr} de 205° à 210°;

3° 4^{gr} au-dessus de 210°, qui ont été réunis aux 15^{gr} de l'opération précédente.

Ces 19^{gr} passant à 210°-220° se sont encore séparés par la distillation en produits passant au-dessous de 210°. 9^{gr} passaient de 210° à 218°, le reste passait au-dessus de 218°.

Cinquième série. — Ce reste ayant été réuni aux produits antérieurs passant au-dessus de 220°, on a recueilli

11^{gr} passant de 215° à 230°

et

8^{gr} passant au-dessus de 230°.

Sixième série. — Les produits passant de 200° à 210° ont fourni encore une petite quantité de liquide passant à 210°-215°, qui a été réuni à la portion correspondante.

En rectifiant de nouveau le produit passant à 215°-230°, on a constaté qu'il ne restait plus de liquide à 220°. On a alors réuni tous les produits qui avaient passé définitivement entre 210° et 220°, et on les a purifiés par le procédé qui avait servi à purifier les fractions antérieures à 200° et contenant les bases pyridiques.

Septième série. — On a repris les portions antérieures qui avaient passé de 200° à 205° et de 205° à 210°.

On en a encore retiré 3^{gr} passant entre 210° et 215°; à 215°, le ballon était sec. Ces 3^{gr} ont été également purifiés.

Finalement, on a obtenu une fraction bouillant exactement de 210° à 215°; rien ne passait avant, rien ne passait après.

La base contenue dans cette fraction bout à 212°-213°, comme nous le verrons plus loin. Ce fait confirme les observations faites dans les premières distillations. En effet, on avait d'abord remarqué un point d'arrêt au thermomètre, situé à 218°; mais, à mesure que les produits basiques rentraient dans les fractions supérieures à 220°, le point d'arrêt s'abaissait, pour s'arrêter définitivement à 211°-213° (*voir* les premières séries).

Fraction 210°-215°. — Selon Greville Williams, les fractions de la quinoléine brute bouillant de 210° à 245° renferment une base possédant la composition de la quinoléine.

Si l'on se rappelle que les fractions inférieures à 200° renferment des collidines, bases de la série pyridique, il est difficile d'admettre que la quinoléine se forme immédiatement après les collidines.

En effet, les bases pyridiques se distinguent des bases de quinoléine par leur teneur sensiblement plus forte en hydrogène. On ne s'explique donc pas comment peut s'effectuer le passage direct entre les bases de formule générale $C^n H^{2n-5} Az$ et les bases de formule $C^n H^{2n-11} Az$; dès lors, il était naturel de se demander si, entre la β-collidine et les fractions contenant les bases de quinoléine, il ne devait pas exister un ou plusieurs termes appartenant à des séries intermédiaires.

Ce sont ces termes que nous avons cherché à isoler par une distillation fractionnée aussi précise que possible

des portions comprises entre 205° et 240°. Nous venons d'exposer en détail la série des fractionnements effectués.

Le terme ou les termes intermédiaires entre la collidine et la quinoléine devaient, suivant toute probabilité, constituer des bases à 9 atomes de carbone. Quant à la teneur en hydrogène, elle était évidemment variable, et l'on pouvait avoir affaire à des bases de formule

$$C^9H^{11}Az, \quad C^9H^9Az.$$

La formule $C^9H^{13}Az$, qui est celle d'une parvoline, fut écartée par l'étude des propriétés de la base contenue dans la fraction 210°-215°. Ces propriétés étaient différentes de celles que possèdent les bases pyridiques.

La base renfermée dans la fraction 210°-215° a été préalablement purifiée par le procédé qui m'a servi à obtenir pures les bases pyridiques déjà décrites. A l'état de pureté, la base en question constitue un liquide huileux, incolore, très limpide, réfringent, se colorant peu à la lumière, doué d'une odeur plus douce que celle de la quinoléine, rappelant à la fois l'odeur de cette base et de l'indol. La nouvelle base est peu hygroscopique; l'eau ne la dissout pas; par contre, elle est très soluble dans les hydracides, dans l'éther, dans l'alcool. La détermination de la densité à 0° a donné des nombres variant entre 1,06 et 1,08, mais je ne donne ces nombres que comme approchés, à cause de la très petite quantité de matière dont je disposais.

La composition de la base est celle d'une tétrahydroquinoléine $C^9H^{11}Az$. Cette formule a été établie par la densité de vapeur, par l'analyse de la base et de ses principaux sels.

La densité de vapeur a été déterminée au moyen de l'appareil de Meyer dans la vapeur de diphénylamine, c'est-à-dire à une température supérieure à 300°.

Volume de l'air mesuré directement.	$15^{cc},5$
Pression barométrique.............	758,2
Température......................	$+15^{\circ}$
Matière employée..................	0,0880

Densités de vapeur théoriques pour les formules			
$C^9H^{13}Az.$	$C^9H^{11}Az.$	$C^9H^9Az.$	$C^9H^7Az.$
4,67	4,60	4,54	4,46

Densité trouvée............... 4,70

La densité trouvée ne permettait donc pas de distinguer entre les trois premières formules. Le dosage d'azote de la base n'a pas non plus permis de s'arrêter à l'une de ces formules :

	Théorie pour		
	$C^9H^{13}Az.$	$C^9H^{11}Az.$	$C^9H^9Az.$
Az pour 100............	10,37	10,52	10,68

Matière...................	$0^{gr},2845$
Volume d'azote à $+16^{\circ}$.....	$26^{cc},8$
Pression barométrique.....	765^{mm}

	Trouvé.
Az pour 100...............	10,46

J'ai préparé ensuite le chlorhydrate de la base. Ce sel est en belles aiguilles fines et brillantes, groupées en masses radiées, déliquescentes, très solubles dans l'eau. Il a donné les nombres suivants à l'analyse :

		gr
I.	Matière....................	0,2220
	Chlorure d'argent..........	0,1818
II.	Matière....................	0,3088
	Chlorure d'argent..........	0,2580

	Trouvé.		
	I.	II.	Moyenne.
Cl pour 100......	20,25	20,67	20,46

	Théorie pour les formules		
	$C^9H^{13}AzHCl$.	$C^9H^{11}AzHCl$.	C^9H^9AzHCl.
Cl pour 100.......	20,70	20,94	21,32

Les analyses écartaient la dernière formule, mais pouvaient également bien conduire aux deux premières : seul le dosage de l'hydrogène permet de trancher entre ces différentes formules. Aussi ai-je renoncé à doser le carbone et l'hydrogène dans ce sel déliquescent; mais je l'ai transformé en chloroplatinate : à cet effet, sa solution aqueuse a été concentrée au bain-marie, additionnée, encore chaude, d'un léger excès de chlorure de platine, puis évaporée dans le vide; de fines paillettes d'un jaune orangé pâle n'ont pas tardé à se déposer. L'analyse a conduit à la formule du chloroplatinite $PtCl^2(C^9H^{11}AzCl)^2$.

	Théorie pour les formules		
	$PtCl^2(C^9H^{13}AzCl)^2$	$PtCl^2(C^9H^{11}AzCl)^2$.	$PtCl^2(C^9H^9AzCl)^2$.
Pt pour 100.	32,35	32,56	32,77
C » ...	35,47	35,70	35,94
H » ...	4,27	3,64	2,99

I.	Matière....................	gr 0,3640
	Platine....................	0,1164
II.	Matière....................	0,3200
	Acide carbonique...........	0,4206
	Eau........................	0,1089

	Trouvé.
Pt pour 100.................	31,97
C »	35,85
H »	3,78

On remarquera avec quelle facilité le chloroplatinate s'est modifié. Il se distingue par ce caractère des chloroplatinates des bases pyridiques et de quinoléine. En effet, pour modifier complètement les sels pyridiques, il faut non seulement les dissoudre dans l'eau bouillante, mais prolonger l'ébullition pendant assez longtemps.

Quant au chloroplatinate de quinoléine, on peut le faire cristalliser plusieurs fois sans qu'il subisse la moindre décomposition; le chloroplatinate et le chloroplatinite de la nouvelle base s'en distinguent par un autre caractère; lorsqu'on les chauffe, ils fondent avant de se décomposer, puis dégagent l'odeur particulière de la base, tandis que le chloroplatinate de quinoléine se boursoufle d'abord sous l'action de la chaleur et se charbonne sans fondre (1). S'ils diffèrent en cela des sels de quinoléine, ils se rapprochent par cette même propriété des sels pyridiques.

Lorsqu'on traite par le chlorure de platine une solution concentrée du chlorhydrate, on obtient un précipité jaune orangé cristallin. Dans les mêmes conditions, la solution étendue du chlorhydrate ne précipite pas immédiatement, mais bientôt on voit apparaître un lacis d'aiguilles brillantes, fines et assez allongées, d'un beau rouge orangé.

Analyses.

		gr
I.	Matière	0,2505
	Platine	0,0718
II.	Matière	0,3288
	Acide carbonique	0,3785
	Eau	0,1101
III.	Matière	0,2980
	Platine	0,0854
IV.	Matière	0,2595
	Acide carbonique	0,2976
	Eau	0,0846
V.	Matière	0,2247
	Platine	0,0640
VI.	Matière	0,2205
	Acide carbonique	0,2585
	Eau	0,0720

(1) Dans quelques calcinations, j'ai observé que le chloroplatinate de quinoléine fondait, mais cette fusion s'opérait à une température très élevée, et n'était jamais complète. Le chloroplatinate de quinoléine pur et cristallisé fond à 214°-215°, en subissant un commencement de décomposition.

		gr
VII.	Matière	0,2266
	Platine	0,0646
VIII.	Matière	0,2247
	Acide carbonique	0,2590
	Eau	0,0740

	Trouvé.								Moyenne
		II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.	VIII.	p. 100
C...	»	31,39	»	31,27	»	31,97	»	31,43	31,51
H...	»	3,72	»	3,62	»	3,63	»	3,66	3,65
Pt..	28,66	»	28,65	»	28,48	»	28,50	»	28,57

	Théorie pour les formules		
	$(C^9H^{11}AzHCl)^2 + PtCl^4$.	$(C^9H^{13}AzHCl)^2 + PtCl^4$.	$(C^9H^9AzHCl)^2 + PtCl^4$.
Pt	29,05	28,88	29,23
C	31,86	31,67	32,05
H	3,54	4,10	2,97

On voit, comme je l'ai déjà fait remarquer, que c'est le dosage de l'hydrogène seul qui permet de trancher entre les différentes formules. Aussi les analyses du chloroplatinate et du chloroplatinite ont-elles été exécutées dans des tubes ouverts aux deux extrémités, et dans chaque opération j'ai pris soin de dessécher le tube en expérience pendant une demi-heure, en faisant passer un courant d'oxygène sec.

La base, régénérée du chloroplatinate, bout exactement à 212°-213° (non corrigé), sous une pression de 768^mm^,5.

Son chloroplatinate est réduit dans certaines conditions. Si l'on abandonne à l'évaporation libre une solution de ce sel dans l'alcool à 90°, on observe, au bout de quelques jours, une réduction complète. Ce caractère différencie nettement le chloroplatinate de tétrahydroquinoléine des chloroplatinates des bases pyridiques et quinoléiques.

Le chlorure d'or fournit un précipité épais et floconneux, d'un jaune vif, dans la solution aqueuse du chlorhydrate de tétrahydroquinoléine; mais, aussitôt formé, ce

précipité s'altère et, au bout de quelques minutes, le chloraurate est complètement réduit. Le perchlorure de fer en solutions étendues ou concentrées est instantanément réduit par la solution chlorhydrique de tétrahydroquinoléine.

Mais, si l'analyse suffit pour établir la formule $C^9H^{11}Az$, il fallait montrer que cette base est bien une tétrahydroquinoléine, se transformant en quinoléine par enlèvement d'hydrogène. Je l'ai donc oxydée avec ménagement par une solution très faible de permanganate de potasse; au bout de peu de jours, j'ai extrait la base suivant le procédé ordinaire. Celle-ci a été desséchée sur des fragments de potasse caustique, puis distillée; tout passait entre 230° et 240°. Le chloroplatinate a donné à l'analyse les nombres suivants :

I.	Matière..............	gr 0,2886
	Platine..................	0,0840
II.	Matière..................	0,450
	Acide carbonique..........	0,5270
	Eau......................	0,102

	Trouvé.		Théorie pour
	I.	II.	$(C^9H^7Az\,HCl)^2+PtCl^4$.
C........	»	31,94	32,24
H........	»	2,51	2,39
Pt........	29,10	»	29,40

Par son aspect, le chloroplatinate analysé rappelait tout à fait le chloroplatinate de quinoléine.

J'ai comparé cette base à la tétrahydroquinoléine obtenue par Wischnegradsky en hydrogénant la quinoléine.

L'une et l'autre, par perte d'hydrogène, régénèrent la quinoléine, mais elles diffèrent par leur point d'ébullition; la base de Wischnegradsky bout de 244° à 245°.

Fraction 220°-226°. — Cette fraction, obtenue dans la distillation fractionnée de 500gr de quinoléine brute, était

minime. Elle a été traitée par l'acide chlorhydrique et le chlorure de platine ; il s'est déposé une poudre jaune clair cristalline.

En calcinant le chloroplatinate, on a remarqué qu'il fondait à une température élevée.

Analyses.

I.	Matière	gr 0,310
	Platine	0,0898
II.	Matière	0,321
	Acide carbonique	0,3713
	Eau	0,0896

	Trouvé.		Théorie pour
	I.	II.	$(C^9H^9AzHCl)^2+PtCl^4$.
C	»	31,54	32,05
H	»	3,10	2,97
Pt	28,97	»	29,23

Ces nombres conduiraient à la formule d'une dihydroquinoléine, et cette base serait un produit de décomposition de la base précédente. Cependant, en raison de la très petite quantité de matière contenue dans la fraction 220°-226°, il se pourrait que j'eusse analysé un mélange de tétrahydroquinoléine et de quinoléine. Je me propose d'élucider ce point lorsque j'aurai entre les mains des matériaux suffisants.

Fraction 226°-231°. — Cette fraction était beaucoup plus abondante que la fraction inférieure.

Elle contenait une base d'odeur forte et désagréable qui a été transformée en chloroplatinate.

Ce sel s'est précipité sous la forme d'une poudre jaune chamois, pulvérulente et amorphe. Ainsi que je l'ai fait observer plus haut, il s'est boursouflé pendant la calcination, puis s'est charbonné sans fondre, et il s'est montré beaucoup plus résistant à la flamme que les autres chloroplatinates étudiés.

Analyses.

I.	Matière	gr 0,390
	Platine	0,114
II.	Matière	0,2045
	Acide carbonique	0,2390
	Eau	0,0494
III.	Matière	0,2285
	Platine	0,0667
IV.	Matière	0,2160
	Acide carbonique	perdu
	Eau	0,0516
V.	Matière	0,2890
	Platine	0,0841
VI.	Matière	0,2696
	Acide carbonique	0,3263
	Eau	0,0650

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	Moyenne pour 100.
C....	»	31,87	»	»	»	33,00	32,43
H....	»	2,68	»	2,65	»	2,67	2,66
Pt...	29,23	»	29,15	»	29,10	»	29,18

	Théorie pour $(C^9H^7Az\,HCl)^2 + PtCl^4$.
C	32,24
H	2,39
Pt	29,40

Pendant les rectifications des fractions supérieures à 220°, nous avons observé au thermomètre un point fixe situé entre 228° et 230°. La proportion un peu trop forte d'hydrogène trouvée dans les analyses montre que la base contenue dans la fraction 226°-231° était mélangée avec une petite quantité de la base précédente : de là, un léger abaissement du point d'ébullition.

D'ailleurs, j'ai observé dans des rectifications ultérieures aussi précises que possible, et en ayant soin de séparer tout

ce qui passait avant 227°, que le point fixe remontait et était situé à 232° (sous une pression de 776mm). Quoi qu'il en soit, il est certain qu'il existe dans la fraction étudiée une base possédant la composition de la quinoléine.

Ces résultats sont conformes aux récents travaux de Wischnegradsky et de Baeyer; suivant le premier de ces auteurs, la quinoléine dérivée de la cinchonine bout à 233°. Baeyer a réalisé la synthèse d'une quinoléine bouillant à 232°-233°.

Ayant entre les mains une grande quantité de quinoléine brute, j'ai cherché à déterminer avec exactitude quelques-unes des constantes physiques de la quinoléine dérivée de la cinchonine. J'ai donc, dans une première série de six fractionnements, recueilli tout ce qui passait de 230° à 245°. La fraction ainsi obtenue a été soumise au traitement qui m'a servi à purifier la lutidine, la collidine et la tétrahydroquinoléine. La solution chlorhydrique très fortement acide a été épuisée plusieurs fois par l'éther; celui-ci a dissous une certaine quantité d'un produit neutre, doué d'une odeur forte et bouillant au-dessous de 230° (vers 220°).

La fraction débarrassée de cette substance étrangère qui lui communiquait son odeur désagréable a été soumise à une nouvelle série de fractionnements méthodiques. J'ai recueilli les fractions suivantes :

230°-233°	233°-236°	236°-238°
238°-240°	240°-242°	242°-245°

J'ai bientôt remarqué que la fraction maximum n'était plus la fraction 230°-233°, mais que tout le liquide rentrait peu à peu dans la fraction 236°-238°, qui, rectifiée, a passé à 236°-237° et constitue de la quinoléine pure.

Je n'ai eu entre 240°-242°, 242°-245° que de très petites quantités de produits; la première fraction a été transformée en chloroplatinate. L'analyse a conduit à la formule

du chloroplatinate de quinoléine. La seconde fraction, comme le montre l'analyse du chloroplatinate, était surtout formée de lépidine.

Chloroplatinate de la fraction 240°-242° :

Matière....................	0gr,2910
Platine....................	0gr,0848

	Trouvé.	Théorie pour $(C^9H^7AzHCl)^2+PtCl^4$.
Pt pour 100...........	29,15	29,40

Chloroplatinate de la fraction 242°-245° :

Matière....................	0gr,3320
Platine....................	0gr,0947

	Trouvé.	Théorie pour $(C^{10}H^9AzHCl)^2+PtCl^4$.
Pt pour 100...........	28,52	28,22

La quinoléine pure passe incolore à la distillation; elle bout d'une manière constante à 236°-237° (corrigé) sous la pression de 775mm; avant la purification complète et l'enlèvement d'un composé neutre, son point d'ébullition était assez notablement abaissé et était situé à 232°-233° (corrigé) sous la pression de 776mm. La quinoléine pure se colore assez rapidement, même à l'abri de l'air et de la lumière. Elle possède une odeur douce et agréable qui a quelque chose d'éthéré. Sa densité à 0° a été trouvée égale à 1,1055; sa densité à +11°,5 est de 1,0965.

La quinoléine obtenue en traitant par la potasse une solution aqueuse de tartrate de quinoléine cristallisé bout également à 236°-237° (corrigé) sous la même pression.

Ce résultat est conforme à celui que vient d'obtenir M. Friese [1] en déterminant le point d'ébullition d'une

---

(1) *Deutsche Chem. Gesellschaft*, t. XIV, p. 2805.

quinoléine de synthèse. Skraup [1] a trouvé 237° pour la quinoléine de synthèse et 236°,6 pour la quinoléine dérivée de l'acide cinchonique.

J'ai préparé le chlorhydrate de quinoléine; ce sel cristallise en petits mamelons blancs dépourvus d'éclat. Il est déliquescent et dégage l'odeur de la quinoléine comme la plupart des autres sels de cette base. Il fond à 94° en un liquide incolore.

Matière....................	0gr,2360
Chlorure d'argent.........	0gr,2023

	Trouvé.	Théorie pour C^9H^7AzHCl.
Cl pour 100.....	21,19	21,45

Le chlorhydrate de quinoléine est très soluble dans l'eau chaude, un peu moins soluble dans l'eau froide; il se dissout en toute proportion dans l'alcool absolu et dans le chloroforme; il est peu soluble à froid, très soluble à chaud dans l'éther et dans la benzine.

J'ai essayé de déterminer la nature du produit neutre séparé au moyen de l'éther de la fraction 230°-245°. Les analyses ne m'ont pas donné des nombres bien concordants. Quelques-uns des nombres trouvés conduisaient à la formule d'un carbure; en réalité, je crois avoir eu entre les mains un mélange assez complexe de produits goudronneux parmi lesquels pouvaient se trouver effectivement des hydrocarbures.

III. — Produits d'oxydation.

Oxydation de la lutidine bouillant à 165°-166° (β-*lutidine*).

L'oxydation de cette base par l'acide chromique à chaud ayant déjà été tentée et ayant fourni l'acide nicotianique

(1) *Monatshefte für Chemie*, t. II, p. 145.

(Boutlerow et Wischnegradsky), nous avons soumis cette même lutidine à une oxydation ménagée au moyen d'une solution froide de permanganate de potassium contenant une proportion exactement calculée de ce sel. Notre but était d'obtenir un acide dicarboné et de déterminer la nature de cet acide formé par l'oxydation d'un produit unique parfaitement pur. On sait que MM. Weidel et Herzig, en oxydant le mélange de lutidines contenues dans l'huile de Dippel, ont obtenu, comme produits principaux, deux acides dicarbonés isomériques, les acides isocinchoméronique et lutidique.

La lutidine étant généralement considérée comme de la diméthylpyridine, d'après l'hypothèse de Dewar, l'acide qu'on espérait obtenir devait se former d'après la réaction

$$C^5H^3Az\begin{cases}CH^3\\CH^3\end{cases} + O^6 = C^5H^3Az\begin{cases}CO\,OH\\CO\,OH\end{cases} + 2H^2O.$$

33gr de lutidine ont été laissés en contact pendant trois mois avec 146gr de permanganate de potassium, dissous dans 6lit d'eau. De temps à autre, on ajoutait à la liqueur une certaine quantité de bicarbonate sodique finement pulvérisé, afin de hâter la décoloration; au bout de trois mois, celle-ci était complète.

On a recueilli 40gr d'un sel de potassium très soluble dans l'alcool; ce dernier a été évaporé et le sel repris par une petite quantité d'eau. La liqueur a été traitée par l'acétate de cuivre en solution concentrée. Il s'est formé un abondant précipité bleu, à reflets verdâtres, qui a été lavé, délayé dans l'alcool et décomposé par l'hydrogène sulfuré.

L'acide obtenu dans ces conditions s'est présenté au microscope sous la forme d'aiguilles prismatiques ou de petits prismes déliés, suivant que la cristallisation s'était effectuée au sein de l'alcool ou de l'eau. Il est très soluble

dans l'eau chaude et dans l'alcool tiède; il fond à 230°-231° et commence à se sublimer à 150°. Le sublimé est en petites paillettes nacrées d'un très joli aspect.

L'acide, ainsi que ses sels de potassium, d'argent et de cuivre, ont donné à l'analyse les nombres suivants :

I.	Matière (desséchée à 145°)...	0gr,3375
	Acide carbonique...........	0,7230
	Eau	0,1250
II.	Matière.....................	0,2170
	Volume d'azote à 17° et sous 761mm de pression	21cc,5

	Trouvé. I.	Trouvé. II.	Théorie pour $C^6H^5AzO^2$.
C	58,43	»	58,54
H	4,11	»	4,06
Az	»	11,52	11,40

ANALYSES DES SELS.

1° *Sel de potassium.*

Matière (desséchée à 110°)..	0gr,463
Sulfate de potassium	0gr,2524

	Trouvé.	Théorie pour $C^6H^4KAzO^2$.
K pour 100	24,46	24,22

2° *Sel d'argent.*

Matière (desséchée à 110°)..	0gr,421
Argent	0gr,1966

	Trouvé.	Théorie pour $C^6H^4AgAzO^2$.
Ag pour 100	46,70	46,95

Les analyses de l'acide et de ses sels, ses différentes propriétés l'identifient avec l'acide nicotianique découvert

par Huber, dans l'oxydation directe de la nicotine. J'ai constaté en même temps la formation d'acide formique.

La réaction est

$$C^7H^9Az + O^5 = C^6H^5AzO^2 + CH^2O^2 + H^2O.$$

Dans l'oxydation à chaud, il est probable que l'acide formique est détruit. La réaction est alors

$$C^7H^9Az + O^6 = C^6H^5AzO^2 + CO^2 + 2H^2O.$$

D'après ce résultat, il se pourrait que la lutidine bouillant à 165°-166° fût une éthyl-pyridine, comme Dewar l'avait supposé. Dans ce cas, le groupe $C^2H^5 = (CH^2\text{-}CH^3)$ n'a fourni à l'oxydation qu'un seul carboxyle; l'oxydation serait analogue à celle de l'éthylbenzine :

$$\underbrace{C^6H^5, C^2H^5}_{\text{Éthylbenzine.}} + O^6 = \underbrace{C^6H^5, CO^2H}_{\text{Acide benzoïque.}} + CO^2 + 2H^2O.$$

Une autre hypothèse consiste à admettre que la lutidine en question est bien une diméthylpyridine, mais que les deux groupes (CH^3) y sont placés dans la position ortho.

Dans ce cas, l'un de ces groupes s'oxyde plus facilement que l'autre et se sépare à l'état d'acide formique.

Oxydation de la β-collidine.

J'ai soumis la β-collidine d'abord à une oxydation ménagée. A cet effet, 20gr de cette base ont été ajoutés peu à peu à 5lit d'eau distillée contenant 165gr de permanganate de potassium en solution.

Le tout a été abandonné pendant quatre mois. Au bout de deux mois environ, comme l'odeur de la base se faisait encore sentir, j'ai ajouté 15gr de bicarbonate sodique finement pulvérisé. Un mois après, j'ai dissous dans la liqueur encore colorée en rouge la même quantité de ce sel. A la fin des quatre mois, j'ai chauffé au bain-marie, pendant

sept heures, le ballon contenant les produits d'oxydation; j'ai eu soin de maintenir la température entre 60° et 70°. En filtrant, j'ai remarqué que le liquide était encore quelque peu coloré; mais, en continuant la filtration, j'ai obtenu une solution complètement incolore. Le précipité de bioxyde de manganèse a été lavé pendant plusieurs jours à l'eau bouillante. La liqueur évaporée au tiers a été neutralisée exactement au moyen de l'acide sulfurique très étendu. J'ai ensuite évaporé au quart, et j'ai pu séparer ainsi la majeure partie du sulfate potassique qui s'est déposé par refroidissement. La liqueur évaporée à siccité a été reprise par l'alcool absolu. On a remarqué que le sel obtenu par évaporation était déliquescent. L'alcool absolu paraissant ne dissoudre qu'une petite quantité du sel à froid, on a placé le tout dans un ballon en communication avec un réfrigérant ascendant, et on a chauffé doucement au bain-marie pendant plusieurs heures. On a filtré dans une capsule et l'on a chassé l'alcool par distillation.

Tare de la capsule et du sel de potassium.	208gr
Tare de la capsule.....................	188
Partie soluble dans l'alcool absolu....	20

Ces 20gr ont été repris par une petite quantité d'eau. La liqueur, traitée par un excès d'acétate de cuivre en solution concentrée, a laissé déposer un précipité blanc bleuâtre assez abondant. Ce précipité, lavé à l'eau distillée, a été délayé dans l'alcool absolu et décomposé par un courant d'hydrogène sulfuré.

La partie du sel de potassium non soluble dans l'alcool absolu a été traitée d'abord par l'alcool étendu, puis par l'eau. Rien ne se dissolvait ni à chaud ni à froid dans l'alcool faible, mais l'eau tiède a dissous la totalité du sel. La solution a été concentrée, puis on a laissé déposer, pour séparer une quantité assez notable de sulfate de po-

tassium en excès. On a filtré, puis évaporé à siccité, et l'on a obtenu 15gr d'un sel potassique. Ce poids étant connu, on a redissous le sel dans la plus petite quantité d'eau possible, et on a traité par un excès d'acétate de cuivre. Il s'est formé un précipité vert assez peu abondant; on a filtré, puis évaporé les eaux mères. Celles-ci ont laissé déposer une nouvelle quantité du même sel vert. Lorsqu'on cessait l'évaporation, ce précipité se dissolvait intégralement dans l'eau devenue plus froide.

Ce caractère a été signalé pour la première fois par Weidel, puis confirmé par Hoogewerf et van Dorp pour le cinchoméronate de cuivre. Les analyses du sel d'argent m'ont montré que j'avais affaire en effet à l'acide cinchoméronique.

Je m'occuperai maintenant de l'acide du sel de potassium soluble dans l'alcool absolu.

Cet acide, dont j'ai indiqué le mode d'extraction, a été analysé après une cristallisation dans l'alcool bouillant :

	gr
Matière	0,3740
Acide carbonique	0,8460
Eau	0,1768

	Trouvé pour 100.
C	61,70
H	5,25

Après trois cristallisations dans l'alcool bouillant, j'ai obtenu les nombres suivants :

		gr
I.	Matière	0,2760
	Acide carbonique	0,6170
	Eau	0,1315
II.	Matière	0gr,266
	Pression barométrique	757mm
	Volume de l'azote à + 15°	23cc

	Trouvé. I.	II.
C	60,97	»
H	5,29	»
Az	»	10,08

Ces nombres conduisent pour le nouvel acide à la formule $C^7H^7AzO^2$, qui exige

C pour 100		61,31
H	»	5,11
Az	»	10,22

Il ne renferme pas d'eau de cristallisation ; sa solution alcoolique possède une réaction acide très énergique. Il cristallise tantôt en petits cristaux mamelonnés, tantôt en fines aiguilles accolées les unes aux autres, et, sous cette dernière forme, il ressemble à l'acide nicotianique. Il est peu soluble dans l'eau froide, plus soluble dans l'eau chaude, très peu soluble dans l'alcool froid, très soluble dans l'alcool bouillant dans les hydracides et dans les alcalis. Il fond à 212° et brunit vers 200°. Par sa composition, il est l'homologue supérieur de l'acide nicotianique.

J'ai proposé de l'appeler *acide homonicotianique*, à cause de ce fait et de l'anologie remarquable qui existe entre ses dérivés et ceux de l'acide nicotianique.

Laiblin a décrit un chlorhydrate et un bromhydrate d'acide nicotianique.

$$C^6H^5AzO^2, HCl, \quad C^6H^5AzO^2, HBr.$$

L'acide homonicotianique se combine directement avec les acides chlorhydrique et bromhydrique pour former les composés

$$C^7H^7AzO^2, HCl \quad \text{et} \quad C^7H^7AzO^2, HBr.$$

Préparation. — On dissout l'acide homonicotianique

dans un petit excès d'acides chlorhydrique ou bromhydrique, et l'on met à évaporer dans le vide sec. Au bout de deux à trois jours, des cristaux se déposent dans les deux capsules.

Le chlorhydrate constitue de petits prismes aplatis; ils sont blancs, brillants, et portent des stries d'un aspect particulier.

Matière..................	0gr,250
Chlorure d'argent.........	0gr,2045

	Trouvé.	Théorie pour $C^7H^7AzO^2,HCl$.
Cl pour 100.........	20,22	20,46

Le bromhydrate ressemble beaucoup au bromhydrate d'acide nicotianique : il est en petits cristaux tabulaires également blancs et brillants.

Matière..................	0gr,3110
Bromure d'argent	0gr,2660

	Trouvé.	Théorie pour $C^7H^7AzO^2,HBr$.
Br pour 100.........	36,40	36,70

Le chlorhydrate d'acide nicotianique s'unit au chlorure de platine pour former un chloroplatinate en

$$(C^6H^5AzO^2,HCl)^2 + PtCl^4.$$

D'après Laiblin, ce chloroplatinate ne se forme qu'au bout d'un certain temps et par évaporation de la liqueur contenant en solution le chlorhydrate et le chlorure de platine. Les choses se passent de la même manière, lorsqu'on veut obtenir le chloroplatinate d'acide homonicotianique.

On dissout cet acide dans l'acide chlorhydrique ordinaire, et l'on ajoute à la solution limpide un excès de chlorure de platine moyennement concentré. On met à

évaporer dans le vide sec et l'on n'obtient des cristaux qu'au bout de deux ou trois jours.

Matière..................	$0^{gr},3090$
Platine..................	$0^{gr},0880$

	Trouvé.	Théorie pour $(C^7H^7AzO^2HCl)^2 + PtCl^4$.
Pt pour 100......	28,48	28,72

Le chloroplatinate d'acide homonicotianique cristallise en jolis prismes rouge orangé d'apparence clinorhombique.

Selon Laiblin, le chlorure d'or donne un précipité instantané dans une solution de chlorhydrate d'acide nicotianique ; le sel qui prend naissance dans ces conditions est un chloraurate de formule

$$(C^6H^5AzO^2,HCl)^2 + AuCl^3.$$

Si l'on verse une solution concentrée de chlorure d'or dans une solution même étendue de chlorhydrate d'acide homonicotianique, on obtient un précipité jaune que l'on peut faire facilement cristalliser dans l'eau chaude. Il se présente alors sous la forme d'aiguilles microscopiques d'un jaune éclatant :

Matière..................	$0^{gr},2200$
Or......................	$0^{gr},0668$

	Trouvé.	$(C^7H^7AzO^2, HCl)^2 + AuCl^3$.
Au pour 100.....	30,36	30,20

L'acide nicotianique, distillé avec un excès de chaux, se dédouble en gaz carbonique et pyridine (Huber) :

$$C^6H^5AzO^2 + CaO = CO^3Ca + C^5H^5Az.$$

L'acide homonicotianique est décomposé en acide carbonique et picoline, lorsqu'on le distille avec un excès de chaux :

$$C^7H^7AzO^2 + CaO = CO^3Ca + C^6H^7Az.$$

Cette décomposition ne s'effectue qu'à une haute température; aussi une petite partie de la picoline est-elle transformée en pyridine par une réaction pyrogénée. Je m'en suis assuré, en rectifiant les produits obtenus. Ces produits étaient fortement basiques et solubles en toute proportion dans l'eau : à la distillation quelques gouttes passaient de 105° à 125°, mais je n'ai pas eu assez de matière pour l'analyse. De 125° à 140° passait une base qui a été transformée en chlorhydrate, puis en chloroplatinate. Ce sel s'est déposé sous la forme d'un précipité jaune foncé. Lavé à l'alcool, puis desséché, il a fourni les nombres suivants à l'analyse :

I.	Matière	gr 0,2760
	Platine	0,0911
II.	Matière	0,2386
	Platine	0,0786

	Théorie pour $(C^5H^5Az,HCl)^2+PtCl^4$.	Théorie pour $(C^6H^7Az,HCl)^2+PtCl^4$.
Pt pour 100...	34,56	32,94

	Trouvé. I.	Trouvé. II.
Pt pour 100......	33,00	32,95

L'excès de platine trouvé indique la présence d'une petite quantité de chloroplatinate de pyridine.

Dans la distillation avec la chaux de l'acide méthyldicarbopyridique, obtenu dans l'oxydation de l'aldéhydine, Wischnegradsky a également observé la formation d'une faible proportion de pyridine.

Le dédoublement que subit l'acide homonicotianique, dans les conditions indiquées, montre que cet acide doit être rangé parmi les acides *méthylcarbopyridiques*

$$C^6H^3Az\begin{cases}CH^3\\COOH.\end{cases}$$

Il prend naissance en vertu de la réaction

$$C^8H^{11}Az + O^5 = C^7H^7AzO^2 + CH^2O^2 + H^2O.$$

L'acide formique a été caractérisé par l'analyse de son sel de cuivre et par ses propriétés réductrices.

La formation de l'acide homonicotianique permet de considérer la β-collidine comme une *méthyléthylpyridine*, c'est-à-dire comme un homologue mixte supérieur de la pyridine

$$C^5H^3Az \begin{cases} CH^3 \\ C^2H^5. \end{cases}$$

Homonicotianate de potassium, $C^7H^6KAzO^2$. — Ce sel, qui constitue de petits cristaux blancs en forme de paillettes, ressemble beaucoup au nicotianate de potassium.

Matière....................	0gr,324
Sulfate de potassium.......	0gr,1624

	Trouvé.	Théorie pour $C^7H^6KAzO^2$.
K pour 100......	22,50	22,28

Homonicotianate d'argent, $C^7H^6AgAzO^2$:

Matière....................	0gr,340
Argent.....................	0gr,1493

	Trouvé.	Théorie pour $C^7H^6AgAzO^2$.
Ag pour 100.......	43,90	44,26

L'homonicotianate d'argent prend naissance lorsqu'on traite le sel de potassium en solution aqueuse par le nitrate d'argent : il se présente sous la forme d'un précipité blanc gommeux, insoluble dans l'eau froide, soluble dans l'eau chaude, d'où il se dépose, après refroidissement, en fines paillettes nacrées, très altérables à la lumière.

L'*homonicotianate de cuivre* qui se forme lorsqu'on

précipite la solution du sel potassique par l'acétate de cuivre est un sel basique et amorphe, semblable en cela au sel correspondant de l'acide nicotianique.

Acide du sel de potassium insoluble dans l'alcool, soluble dans l'eau chaude. — Cet acide a été isolé en précipitant le sel de potassium par l'acétate de cuivre, et en décomposant le sel de cuivre par l'hydrogène sulfuré.

L'acide libre était en petits cristaux blancs, fusibles à 252°-254°, peu solubles dans l'eau et dans l'alcool, solubles dans les acides et dans les alcalis. Il présentait les principaux caractères assignés par Weidel à l'acide cinchoméronique.

Le sel d'argent, obtenu par double décomposition entre le sel de potassium et l'azotate d'argent, a été calciné.

Matière....................	0gr,2840
Argent....................	0gr,1596

	Trouvé.	Théorie pour $C^7H^3Ag^2AzO^4$.
Ag pour 100.......	56,20	56,69

Le sel de cuivre était vert clair. Comme je l'ai fait remarquer plus haut, il était très soluble dans l'eau à froid, insoluble à chaud. Cette propriété est caractéristique du cinchoméronate de cuivre (Weidel, Skraup, Hoogewerf et van Dorp).

L'acide cinchoméronique a pris naissance par l'oxydation du groupe (CH^3) contenu dans l'acide homonicotianique :

$$C^5H^3Az\left\langle\begin{matrix}CH^3\\COOH\end{matrix}\right. + O^3 = C^5H^3Az\left\langle\begin{matrix}CO,OH\\CO,OH\end{matrix}\right. + H^2O.$$

Dans les mêmes conditions, l'acide toluique est transformé en acide phtalique :

$$C^6H^4\left\langle\begin{matrix}CH^3\\CO.OH\end{matrix}\right. + O^3 = C^6H^4\left\langle\begin{matrix}CO,OH\\CO,OH\end{matrix}\right. + H^2O.$$

Oxydation à chaud de la β-collidine. — La β-collidine a été oxydée au moyen d'une solution étendue de permanganate de potassium (117^{gr} de sel pour $6^{lit},5$ d'eau), en maintenant la température à 80°-85°. J'ai isolé deux produits :

1° Une très petite quantité d'acide formique, qui a été caractérisé par l'analyse de son sel de cuivre et par son pouvoir réducteur ;

2° Une quantité notable d'un acide fondant à 230°-231°. Le sel de cuivre de cet acide était amorphe et basique ; il a donné les résultats suivants à l'analyse :

Matière	$0^{gr},2975$
Oxyde de cuivre	$0^{gr},1170$

	Trouvé.	Théorie pour $C^5H^4AzO^2,Cu,OH$.
Cu pour 100	31,43	31,36

L'acide libre était cristallisé en petits mamelons blancs ; il était très soluble à chaud dans l'eau et dans l'alcool, et présentait tous les caractères de l'acide nicotianique. La formation de cet acide s'explique par une oxydation plus profonde, due à la température de l'expérience.

$$C^8H^{11}Az + O^9 = C^6H^5AzO^2 + 2CO^2 + 3H^2O.$$

La proportion relativement très faible d'acide formique que j'ai trouvée permet de supposer que cet acide a été en grande partie détruit.

Dans l'oxydation à chaud de la β-lutidine, il se forme également de l'acide formique en petite quantité (Boutlerow et Wischnegradsky).

IV. — Essai de synthèse de la β-collidine.

La β-lutidine étant une éthylpyridine, et la β-collidine pouvant être considérée comme une méthyléthylpyridine,

si l'on en juge d'après la nature des produits d'oxydation, il fallait essayer d'introduire un groupe méthyle dans la β-lutidine.

J'ai songé à employer la méthode générale de synthèse due à MM. Friedel et Crafts. Sur le bienveillant conseil de M. Friedel, la β-lutidine fut additionnée d'environ 30 pour 100 de chlorure d'aluminium pur, et l'on dirigea à travers ce mélange, maintenu à 120°, un courant lent de chlorure de méthyle. L'expérience fut prolongée pendant six heures.

Elle fut recommencée le lendemain à une température de 150°, mais la base isolée donna à l'analyse des nombres conduisant à la formule de la lutidine. Une température de 175°-180°, une proportion plus forte (40 pour 100) de chlorure d'aluminium et la précaution de faire passer le courant de chlorure de méthyle pendant toute une journée n'amenèrent pas à de meilleurs résultats.

D'après M. Friedel, le chlorure de zinc doit être préféré au chlorure d'aluminium dans des expériences de ce genre. Ce dernier chlorure, en effet, ainsi que vient de le montrer M. Friedel, exerce une action décomposante sur les substances dont il a favorisé la synthèse.

Nos expériences seront donc reprises avec le chlorure de zinc, et nous comptons employer la pyridine, et non plus les bases homologues, comme point de départ.

V. — Essais d'hydrogénation de la β-lutidine et de la β-collidine.

Les expériences entreprises dans le but d'hydrogéner la β-lutidine et la β-collidine n'ayant fourni aucun résultat positif, j'en donnerai ici un court résumé.

J'ai d'abord essayé l'action du phosphore rouge et de l'acide iodhydrique sur les deux bases. Celles-ci ont été chauffées à 100°, puis à 130°-140°, pendant plusieurs

heures dans des matras scellés à la lampe, avec un exces d'acide iodhydrique et de phosphore.

A l'ouverture des matras, la pression était très forte; il s'était formé de nombreux cristaux d'iodure de phosphonium; parmi les gaz dégagés se trouvaient de l'hydrogène et du phosphure d'hydrogène. Les bases régénérées ont été distillées, puis analysées; mais les températures d'ébullition et les nombres donnés par l'analyse ont montré qu'il n'y avait pas eu fixation d'hydrogène.

Les deux bases ont été ensuite chauffées sous pression et à haute température avec un grand excès d'acide iodhydrique fumant; dans ces conditions, elles ne sont pas hydrogénées; il se forme des polyiodures. La β-collidine, notamment, donne naissance à un triiodure $C^8H^{12}AzI^3$.

Sur le bienveillant conseil de M. Wurtz, j'ai alors essayé d'hydrogéner les deux bases en question au moyen d'un mélange d'acide iodhydrique et de tournure de cuivre.

Une fiole contenant 150gr d'acide iodhydrique concentré a été plongée dans un mélange de glace et de sel. Par un entonnoir à robinet, on y a laissé tomber goutte à goutte 15gr de β-collidine, puis on a ajouté à la liqueur du cuivre en tournure par portions de 10gr. L'expérience a été continuée pendant quatre jours; de temps à autre, on ajoutait une nouvelle quantité d'acide iodhydrique ou de tournure de cuivre, en ayant toujours soin d'empêcher la température de s'élever. Finalement, j'ai décanté; j'ai ajouté un grand excès d'eau pour précipiter l'iodure cuivreux; j'ai filtré et séparé tout le cuivre restant, au moyen de l'hydrogène sulfuré. Après une nouvelle filtration, j'ai concentré la liqueur au bain-marie; la base mise en liberté passait entre 192° et 199°. Elle a fourni les nombres suivants à l'analyse :

	gr
Matière	0,3820
Acide carbonique	1,1130
Eau	0,3249

	Trouvé.	Théorie pour $C^8H^{11}Az$.	Théorie pour $C^8H^{13}Az$.
C	79,46	79,33	78,05
H	9,45	9,10	10,56

Enfin, je me suis adressé au procédé général qui a permis à Hoffmann de préparer les bases hydropyridiques.

En partant de l'iodométhylate de β-lutidine, je pouvais espérer obtenir une dihydrocollidine, d'après la réaction indiquée par Hoffmann (1) :

$$C^7H^9Az, CH^3I + KHO = KI + O + C^8H^{13}Az.$$

J'ai donc préparé l'iodométhylate de β-lutidine en faisant arriver goutte à goutte une solution éthérée d'iodure de méthyle dans une solution éthérée de lutidine.

L'iodométhylate se forme lentement; il cristallise en fines et petites aiguilles blanches, tandis qu'au fond de la fiole se dépose une masse gommeuse qui se convertit à la longue en une croûte cristalline.

J'ai observé la formation de dépôts gommeux semblables dans la préparation de l'iodométhylate de β-collidine et de l'iodéthylate de β-lutidine.

La combinaison de cette dernière base avec l'iodure de méthyle semble très altérable à l'air et à la lumière :

Matière....................	0gr,3230
Iodure d'argent...........	0gr,3115

	Trouvé.	Théorie pour C^7H^9Az, CH^3I.
I pour 100.............	52,10	51,00

L'iodométhylate a été mélangé avec un excès de potasse caustique; on a ajouté une petite quantité d'eau de manière à obtenir une masse pâteuse, suivant les prescrip-

(1) *Deutsche Chem. Gesellschaft*, t. XIV, p. 1497.

tions d'Hoffmann, et l'on a distillé au bain de sable. Une huile brune surnageant le liquide aqueux a passé à haute température. Cette huile était douée d'une odeur âcre et piquante, prenant fortement à la gorge. Le tout a été repris par l'éther qui a été chassé. Le résidu passait presque entièrement entre 175° et 185°, il constituait une base d'odeur particulière, très âcre et très désagréable, colorée en jaune, presque insoluble dans l'eau, soluble dans l'éther et dans l'alcool.

La base a été dissoute dans l'acide chlorhydrique, puis traitée par le chlorure de platine : un sel jaune floconneux s'est aussitôt déposé ; mais, à peine l'avais-je jeté sur un filtre pour le laver qu'il s'est décomposé, et il n'est plus resté sur le filtre qu'une masse noirâtre contenant du platine réduit. D'autres essais faits pour préparer le chloraurate n'ont pas mieux réussi.

Ce sel est rapidement décomposé, comme si l'hydrogène fixé sur la lutidine se dégageait brusquement et réduisait les chlorures d'or et de platine. La *tétrahydroquinoléine,* en solution chlorhydrique, se comporte de la même manière avec le chlorure d'or et le perchlorure de fer ; dans certaines conditions, elle réduit avec une grande rapidité le chlorure de platine.

Je n'insisterai pas davantage sur cette série de recherches infructueuses ; qu'il me soit seulement permis de mentionner quelques essais de synthèse d'une dihydroparvoline.

J'ai préparé l'iodéthylate de β-lutidine et l'iodométhylate de β-collidine et je les ai traités par la méthode de Hoffmann, dans l'espoir d'obtenir deux dihydroparvolines isomériques :

$$C^7H^9Az, C^2H^5I + KHO = O + KI + C^9H^{15}Az,$$
$$C^8H^{11}Az, CH^3I + KHO = O + KI + C^9H^{15}Az.$$

Dans les deux expériences, j'ai obtenu des produits ba-

siques, doués d'une odeur très âcre et très pénétrante, presque insolubles dans l'eau, solubles dans l'éther et dans l'alcool, distillant entre 200° et 220°, mais réduisant les chlorures d'or et de platine avec une énergie remarquable, même en solution chlorhydrique (1).

L'iodométhylate de β-collidine se prépare comme le composé correspondant de la β-lutidine. Il cristallise en fines et petites aiguilles blanches, entrelacées; ces aiguilles sont d'une grande légèreté. Comme l'iodométhylate de β-lutidine, celui de β-collidine est altérable à l'air et à la lumière.

	Trouvé.	Théorie pour $C^8H^{11}Az + CH^3I$.
I pour 100...........	49,50	48,29

Matière....................	$0^{gr},2960$
Iodure d'argent...........	$0^{gr},2711$

VI. — Hydrates pyridiques.

Hoogewerf et van Dorp (2), en laissant la quinoléine et la lépidine séjourner au contact d'une atmosphère saturée d'humidité, ont obtenu deux hydrates possédant approximativement la composition suivante :

$$C^9H^7Az + 1\tfrac{1}{2}H^2O \quad \text{et} \quad C^{10}H^9Az + 2H^2O.$$

J'ai observé un fait analogue en abandonnant une certaine quantité de β-collidine sous une cloche renfermant un cristallisoir rempli d'eau. Au bout de deux mois en-

(1) Hofmann a sans doute réussi à préparer des hydrures pyridiques, parce qu'il est parti des iodométhylate, iodéthylate, iodamylate de pyridine. La pyridine et ses dérivés d'addition doivent posséder un plus grand pouvoir attractif que les homologues supérieurs, tels que la lutidine et la collidine.

(2) *Recueil des travaux chimiques des Pays-Bas*, t. Ier, n° 1, p. 9 à 10.

viron, la base a été analysée. Les nombres obtenus ont conduit à la formule

$$C^8 H^{11} Az + H^2 O.$$

	Trouvé.				Théorie pour $C^8H^{13}AzO$.
	I	II.	III.	IV.	
C pour 100...	69,54	68,80	69,05	68,79	69,06
H » ...	9,80	9,59	9,43	9,61	9,36

		gr
I.	Matière	0,1696
	Acide carbonique	0,4325
	Eau	0,1495
II.	Matière	0,2184
	Acide carbonique	0,5511
	Eau	0,1886
III.	Matière	0,2200
	Acide carbonique	0,5570
	Eau	0,1866
IV.	Matière	0,1546
	Acide carbonique	0,3900
	Eau	0,1336

La β-lutidine semble également fixer une molécule d'eau dans les mêmes conditions; malgré les nombres concordants donnés par l'analyse, il est difficile d'admettre que ces hydrates soient des composés bien définis.

Suivant Hoogewerf et van Dorp, si l'on abandonne les hydrates de quinoléine et de lépidine dans un creuset fermé, ils perdent de l'eau d'abord plus vite, puis plus lentement. Je n'ai rien observé de semblable avec l'hydrate de β-collidine. Les analyses III et IV ont été faites l'une trois mois, l'autre quatre mois après que la base avait été exposée à l'influence d'une atmosphère saturée d'humidité.

VII. — Distillation fractionnée des huiles de brucine.

Les huiles de brucine se préparent comme la quinoléine brute. Elles ont la même apparence que celle-ci ; leur odeur est ammoniacale et pyridique. 500^{gr} de ces huiles ont été soumis à la distillation fractionnée. On les a distillés en une fois, et l'on a isolé les fractions suivantes :

90°-115° 115°-160° 160°-165° 165°-175° 175°-185° 185°-200°
200°-210° 210°-220° 220°-230° 230°-250° 250°-280°

A cette température, il ne restait plus de liquide dans le ballon.

Dans une seconde série, on a pris les mêmes fractions, en ayant soin de séparer les fractions 170°-175° et 185°-190°, comme on avait fait dans la distillation de la quinoléine brute.

Une troisième et une quatrième séries ont été exécutées comme les deux premières, avec un appareil à trois boules petit format. Les dix dernières séries ont été effectuées dans des ballons à long col semblables à ceux qui m'avaient servi dans la distillation des fractions supérieures de la quinoléine brute.

Après ces dix séries de fractionnements, on a pesé les principales fractions :

La fraction	165°-170°	pesait.......	50^{gr}
»	175-185	»	11
»	190-200	»	40
»	210-220	»	5
»	230-250	»	230
»	250-275	»	125

L'apparence des bases pyridiques dérivées de la brucine est plus belle que celle des bases pyridiques de la cinchonine.

Après une première série de fractionnements, j'ai obtenu des bases incolores jusqu'à 195°. La fraction 164°-170° était particulièrement limpide.

La séparation des bases de la brucine est très facile.

EXAMEN DES FRACTIONS INFÉRIEURES.

Fraction 90°-115°. — Les huiles de brucine commencent à bouillir vers 90° en dégageant de l'ammoniaque.

La première fraction a été recueillie dans un matras entouré d'un mélange réfrigérant, mais on n'a pas trouvé de méthylamine. L'eau avait entraîné une quantité assez notable de bases douées d'odeur pyridique et formant une couche surnageant le liquide aqueux. On a décanté, puis on a additionné ce liquide de fragments de potasse caustique qui n'a presque rien séparé; enfin on a épuisé par l'éther. La portion décantée a été réunie au résidu de la distillation de l'éther, et le tout a été mis à part.

Fraction 115°-160°. — Cette fraction était petite; elle contenait de l'eau. Elle a été traitée comme la fraction précédente, et l'on a distillé le tout.

Trois fractionnements ont été exécutés de 115° à 130°; et de 130° à 140° passaient des produits basiques et des produits neutres; ceux-ci ont été séparés, au moyen de l'éther, des fractions rendues fortement acides au moyen de l'acide chlorhydrique.

De 130° à 140° passaient quelques gouttes de liquide; la fraction 150° à 160° était la plus abondante.

Les fractions 115°-130°, 130°-140° contenaient des bases d'odeur pyridique insolubles dans l'eau. Dans la dernière distillation, la fraction 130°-140° est presque entièrement rentrée dans la fraction 150°-160°; à cette température, le ballon était sec.

La base contenue dans la fraction 150°-160° a été purifiée, puis rectifiée de nouveau.

Elle passait entre 152°-158°. Elle était insoluble dans l'eau, et son odeur rappelait celle de la lutidine.

La fraction 160°-164° était minime.

La fraction 164°-170° a été purifiée; elle contenait une base bouillant à 166°-167° (non corrigé), incolore, très réfringente, insoluble dans l'eau, présentant, en un mot, tous les caractères de la β-lutidine.

Analyses.

		gr
I.	Matière	0,4535
	Platine	0,1415
II.	Matière	0,4690
	Acide carbonique	0,4570
	Eau	0,1440

	Trouvé.		Théorie pour
	I.	II.	$(C^7H^9AzHCl)^2 + PtCl^4$.
C	»	26,57	26,84
H	»	3,40	3,20
Pt	31,20	»	31,47

La fraction 170°-175° contenait un mélange de β-lutidine et d'α-collidine.

Fraction 175°-185°. — Dans cette fraction se trouvait une base présentant les principaux caractères de la première collidine de la cinchonine. Elle a été purifiée, puis transformée en chlorhydrate et en chloroplatinate qui a été analysé. Ce sel se présentait sous la forme d'un précipité jaune foncé, non cristallin.

		gr
I.	Matière	0,2900
	Platine	0,0867
II.	Matière	0,4037
	Acide carbonique	0,4300
	Eau	0,1410

	Trouvé. I.	Trouvé. II.	Théorie pour $(C^8H^{11}Az\,HCl)^2 + PtCl^4$.
C.....	»	29,02	29,35
H....	»	3,87	3,66
Pt....	29,90	»	30,12

Fraction 190°-200°. — La base contenue dans cette fraction a été purifiée. Elle était incolore, réfringente, mobile, insoluble dans l'eau. Elle bouillait à 196°-197° (non corrigé), et il m'a été facile de l'identifier avec la β-collidine de la cinchonine.

Analyses.

		gr
I.	Matière....................	0,3870
	Platine....................	0,1168
II.	Matière....................	0,3568
	Acide carbonique..........	0,3900
	Eau........	0,1210

	Trouvé. I.	Trouvé. II.	Théorie pour $(C^8H^{11}Az\,HCl)^2 + PtCl^4$.
C....	»	29,80	29,35
H....	»	3,77	3,66
Pt....	30,18	»	30,12

Le chloroplatinate analysé se présentait sous la forme d'une poudre cristalline d'un rouge orangé foncé.

J'ai également préparé et analysé le chloroplatinite. Après une heure d'ébullition, ce sel s'est déposé en petites paillettes d'un jaune clair.

Matière..................	$0^{gr},2580$
Platine..................	$0^{gr},0865$

	Trouvé.	Théorie pour $PtCl^2 \begin{cases} C^8H^{11}AzCl \\ C^8H^{11}AzCl \end{cases}$.
Pt pour 100...	33,52	33,90

Avec une autre portion du chloroplatinate, j'ai obtenu le sel double

$$[(C^8H^{11}Az, HCl)^2 + PtCl^4] + [PtCl^2(C^8H^{11}AzCl)^2],$$

Matière		0gr,2550
Platine		0gr,0805
	Trouvé.	Théorie.
Pt pour 100	31,56	31,90

Ce sel s'obtient facilement en chauffant le chloroplatinate avec un excès d'eau distillée jusqu'à dissolution complète, et en maintenant l'ébullition pendant quelques minutes seulement. De petites paillettes orangées ne tardent pas à se déposer par le refroidissement.

Fraction 210°-220°. — Comme nous l'avons vu, cette fraction ne renfermait que 5gr d'une base colorée en jaune. Cette base purifiée constituait un liquide incolore, plus lourd que l'eau. Le chloroplatinate se présentait sous la forme d'un précipité jaune orangé foncé.

Les analyses de ce sel ne m'ont pas donné des nombres constants. Cependant ces nombres se rapprochaient de ceux qu'exige la formule de la quinoléine. D'ailleurs, en présence de la quantité si minime de matière contenue dans les fractions 210°-220° et 220°-230°, j'incline à croire qu'il n'y a ni tétrahydroquinoléine ni dihydroquinoléine dans les huiles de la brucine. Je n'ai pas examiné les fractions 230°-250° et 250°-275°.

On remarquera que la distillation des huiles de brucine s'arrête à 280° environ. D'après cela, ces huiles ne renferment pas les homologues supérieurs de la quinoléine et de la lépidine qui existent dans la quinoléine brute. Ces homologues bouillent, en effet, à 300° et au-dessus.

VIII. — Actions physiologiques des bases pyridiques et quinoléiques.

Après avoir étudié les bases pyridiques et quinoléiques, au point de vue chimique, j'ai pensé qu'il serait intéres-

sant de faire connaître leurs principales propriétés physiologiques.

Mon ami, M. Marcus, a bien voulu se joindre à moi pour étudier, à ce point de vue spécial, la β-collidine, la β-lutidine, la pyridine et la quinoléine.

Je vais donner ici un résumé aussi court que possible de ces recherches.

La β-collidine est douée d'un fort pouvoir toxique et n'a, sous ce rapport, aucune analogie avec la cinchonine dont elle dérive. Des injections sous-cutanées à la dose de $0^{gr},05$ à $0^{gr},15$ provoquent un affaiblissement général et progressif et paralysent l'action des centres psychomoteurs. Les mouvements réflexes sont conservés dans toute leur intégrité physiologique, sauf ceux de la cornée, qui sont complètement abolis. Les observations kymographiques ont montré une diminution dans la pression sanguine : le muscle cardiaque s'affaiblit peu à peu, la température baisse et le cœur s'arrête en diastole.

A faible dose, la base provoque seulement une crise passagère, caractérisée par les mêmes phénomènes. Elle est éliminée par les organes de sécrétion, dont elle excite l'action, et l'organisme reprend ses fonctions normales; mais l'abolition des réflexes cornéens persiste.

La β-lutidine a manifesté des propriétés toxiques plus considérables que la base précédente; elle n'abolit pas les réflexes cornéens comme la β-collidine.

La pyridine provoque, au début, des phénomènes d'empoisonnement semblables à ceux que nous avons observés en expérimentant les autres bases pyridiques : affaiblissement général, vertiges, etc. Elle excite d'une manière notable l'action des principaux organes de sécrétion, et ne tarde pas à amener la mort.

Les bases pyridiques sont dangereuses à respirer; si l'on introduit une grenouille ou un cobaye, sous une cloche, à côté d'un verre à pied contenant de la β-collidine, l'ani-

mal est bientôt saisi de vertiges et présente tous les signes d'un empoisonnement progressif. Si l'on met dans le verre à pied de la β-collidine chauffée à une température voisine de son point d'ébullition, l'animal meurt très rapidement.

Le chlorhydrate de quinoléine, après avoir été essayé sur nous-mêmes, a été administré à la dose de 1^{gr} à $1^{gr},50$ à des malades atteints de fièvre.

Il résulte d'une série d'observations cliniques faites par M. Marcus que ce sel est très efficace dans les cas de fièvre de résorption. On sait que le sulfate de quinine a une action peu marquée dans cette sorte de fièvre dite hectique.

Le sulfate de quinine est antithermique; le chlorhydrate de quinoléine possède non seulement cette propriété, mais encore modifie la cause pyrétogène elle-même.

TROISIÈME PARTIE.

I. — Sur la constitution et sur l'isomérie des bases pyridiques.

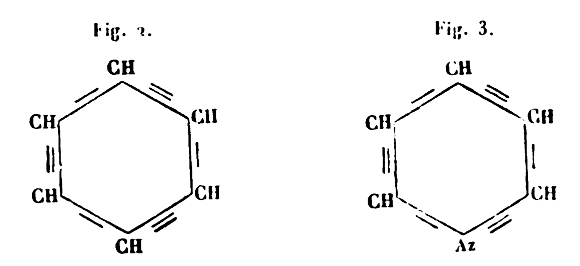
La belle synthèse de Ramsay a permis de se faire une première idée de la constitution des bases pyridiques.

Dans la réaction de l'acétylène sur l'acide cyanhydrique, la pyridine se forme comme un véritable produit de condensation moléculaire,

$$2\begin{pmatrix} CH \\ \| \! | \\ CH \end{pmatrix} + CAzH = C^2H^2 - CAzH - C^2H^2.$$

Étant données la constitution de l'acétylène et la propriété que possède sa molécule de subir une condensation triple pour produire la benzine, on conçoit l'hypothèse de

Kœrner sur la constitution de la pyridine : il considère cette base comme étant la benzine dans laquelle un groupe $(CH)'''$ serait remplacé par 1^{at} d'azote trivalent :



Suivant Wurtz ([1]), les autres hydrocarbures acétyléniques, tels que l'allylène, le crotonylène, pourront se prêter à la synthèse des bases homologues de la pyridine. Jusqu'ici, aucun essai de ce genre n'a été tenté; c'est l'étude des produits d'oxydation des différentes bases pyridiques qui seule a jeté un nouveau jour sur la constitution de ces bases.

En 1871, Dewar, le premier, oxyda la picoline du goudron animal. La même année, il avait exposé ses idées sur la constitution des bases pyridiques ([2]); pour lui, comme pour Körner, la pyridine est une benzine dont un groupe CH est remplacé par 1^{at} d'azote ; les homologues de la pyridine ont une constitution analogue à celle des homologues supérieurs de la benzine; la picoline est une *méthylpyridine*, la lutidine une *diméthylpyridine*, mais il peut y avoir aussi une *éthylpyridine*.

L'acide dicarbopyridique est comparable à l'acide phtalique. Enfin, il faut rapprocher le pyrrol de l'indol, la pyridine de la quinoléine et ces deux bases des composés

---

([1]) *Association française pour l'avancement des Sciences* (1877), p. 351.

([2]) *Chemical News*, t. XXIII, p. 38. — *Zeitschrift für Chemie*, t. VIII, p. 116.

aromatiques. Dewar exprime ces analogies par les formules de constitution suivantes :

C^2H^2	C^6H^4	C^6H^4	C^2H^2	C^5H^3Az	C^2H^2	C^6H^4
C^2H^2	C^2H^2	C^2H^2	$CAzH$	C^2H^2	AzH	AzH
C^2H^2	C^2H^2	C^6H^4	C^2H^2	C^2H^2	C^2H^2	C^2H^2
Benzine.	**Naphtaline.**	**Anthracène ou phénanthrène.**	**Pyridine.**	**Quinoléine.**	**Pyrrol.**	**Indol.**

Il est remarquable de voir combien ces prévisions se sont trouvées peu à peu justifiées.

Ainsi, lorsqu'on traite la picoline par le permanganate de potassium, les choses se passent, selon Dewar, comme si cette base contenait une véritable chaîne latérale (CH^3) qui serait oxydée, et un groupe azoté (C^5H^4Az) résistant à l'oxydation. Or les choses se passent d'une manière semblable lorsqu'on oxyde les composés aromatiques à chaîne latérale.

L'interprétation de Dewar est fondée sur une analogie réelle ; nous allons voir qu'elle était exacte.

Et d'abord, si l'hypothèse de Körner est vraie, si, comme l'a estimé Dewar, la série pyridique doit être assimilée à la série aromatique, on devra observer un parallélisme constant, des analogies certaines entre les propriétés et les réactions générales des deux séries. C'est ce que je vais examiner en m'appuyant sur les travaux publiés pendant ces trois dernières années.

Si l'on s'en rapporte aux constantes physiques des pyridines de différentes provenances, on remarque que les divergences observées, notamment dans la détermination des points d'ébullition et des densités, sont négligeables. De plus, toutes les tentatives faites pour oxyder les pyridines naturelles ou synthétiques ont échoué; nous

admettrons donc qu'il n'y a qu'une pyridine, comme il n'y a qu'une benzine.

Considérons la picoline comme une méthylpyridine, ainsi que l'a fait Dewar. Cette base constitue dès lors un dérivé bisubstitué, et il doit y avoir trois picolines isomériques donnant trois acides monocarbonés différents. C'est ce qui a lieu ; on connaît, en effet, trois picolines et les trois acides correspondants.

Il existe de même plusieurs lutidines; leur composition étant exprimée par la formule brute C^7H^9Az, on voit qu'elles pourront être formées par la substitution de deux groupes méthyle ou d'un groupe éthyle à l'hydrogène pyridique. Nous rencontrons ici le premier cas d'isomérie par compensation. Il y aura la même relation entre ces deux pyridines substituées qu'entre une diméthylbenzine et l'éthylbenzine.

D'autre part, l'isomérie de position nous montre qu'il doit exister six diméthylpyridines; deux seulement sont connues. Comme la théorie prévoit trois éthylpyridines, il y a en tout neuf lutidines possibles. On ne connaît probablement qu'une éthylpyridine. Par contre, les six acides dicarbopyridiques prévus ont été isolés.

L'isomérie des collidines peut résulter de la substitution à l'hydrogène pyridique de trois groupes méthyle, d'un groupe propyle, d'un groupe isopropyle, de deux groupes méthyle et éthyle à la fois.

L'isomérie de position fait prévoir l'existence de six triméthylpyridines, trois propylpyridines, trois isopropylpyridines, dix méthyléthylpyridines; il peut exister vingt-deux collidines.

On connaît un grand nombre de collidines, mais les constantes physiques et les propriétés de plusieurs d'entre elles ne sont pas assez nettement établies pour qu'on puisse les différencier avec certitude; en outre, un grand nombre de ces bases n'ont pas encore été oxydées. Toutefois il

est très probable que, parmi les collidines de synthèse, celles dérivant de l'aldéhyde-ammoniaque, de l'aldol-ammoniaque, du chlorure et du bromure d'éthylidène, sont identiques.

Comparons maintenant les propriétés de la pyridine et de la benzine.

Ce qui nous frappe d'abord, c'est la grande stabilité de la molécule pyridique. La pyridine présente même une plus grande résistance aux agents d'oxydation que la benzine. Lorsque ces agents sont très puissants, on sait que la molécule benzénique est détruite et qu'il se forme des acides carbonique et oxalique; la pyridine résiste même à l'action de l'acide nitrique fumant et de l'acide chromique.

Les autres bases pyridiques offrent une résistance moindre aux réactifs oxydants, semblables en cela aux homologues supérieurs de la benzine. Leur oxydation s'effectue comme celle des composés aromatiques à chaîne latérale, et ici l'analogie est complète.

Prenons pour exemple la picoline et le toluène; lorsqu'on oxyde les dérivés de la benzine à chaîne latérale, c'est celle-ci qui est d'abord oxydée, le noyau (C^6H^5) offrant à l'oxydation une résistance beaucoup plus notable, et il se forme des acides :

$$C^6H^5, CH^3 + 3O = H^2O + C^6H^5CO^2H,$$
$$C^5H^4Az, CH^3 + 3O = H^2O + C^5H^4Az, CO^2H.$$

Distillons avec un excès de chaux l'acide benzoïque et l'acide monocarbopyridique. Ces deux acides perdront du gaz carbonique, et la benzine d'une part, la pyridine d'autre part, seront régénérées :

$$C^6H^5, CO^2H = CO^2 + C^6H^6.$$
$$C^5H^4Az, CO^2H = CO^2 + C^5H^5Az.$$

Nous pouvons donc admettre l'existence d'un groupe

azoté, analogue au groupe (C^6H^5) dans les acides carbopyridiques. Lorsqu'il y a plusieurs chaînes latérales, elles sont oxydées successivement. L'oxydation ultime détermine toujours la formation du groupe carboxyle (COOH.)

Ainsi la propylbenzine fournira de l'acide benzoïque; de même la propylpyridine (Cahours et Étard) donne un acide monocarboné, l'acide nicotianique :

$$C^6H^5, C^3H^7 + O^9 = 2CO^2 + 3H^2O + C^6H^5, COOH$$
$$C^5H^4Az, C^3H^7 + O^9 = 2CO^2 + 3H^2O + C^5H^4Az, COOH.$$

Par une oxydation énergique, la diméthylpyridine donnera un acide dicarboné correspondant à l'un des acides phtaliques :

$$C^6H^4 \begin{cases} CH^3 \\ CH^3 \end{cases} + O^6 = 2H^2O + C^6H^4 \begin{cases} COOH \\ COOH \end{cases}$$

$$C^5H^3Az \begin{cases} CH^3 \\ CH^3 \end{cases} + O^6 = 2H^2O + C^5H^3Az \begin{cases} COOH \\ COOH \end{cases}.$$

La molécule d'acide phtalique se scinde en gaz carbonique et benzine; celle de l'acide dicarbopyridique fournit de la pyridine.

Si l'oxydation est ménagée, une des chaînes latérales peut rester intacte :

$$C^6H^4 \begin{cases} CH^3 \\ CH^3 \end{cases} + O^3 = H^2O + C^6H^4 \begin{cases} CH^3 \\ COOH \end{cases}$$

$$C^5H^3Az \begin{cases} CH^3 \\ C^2H^5 \end{cases} + O^6 = 2H^2O + CO^2 + C^5H^3Az \begin{cases} CH^3 \\ COOH. \end{cases}$$

La décomposition pyrogénée de l'acide toluique fournit du toluène ou méthylbenzine. Dans les mêmes conditions, l'acide homonicotianique donne de la méthylpyridine ou picoline.

Par l'oxydation de la collidine dérivant de l'aldéhyde-

ammoniaque on obtient un acide méthyldicarbopyridique

$$C^5H^2Az\begin{cases}CH^3\\COOH\\COOH\end{cases}$$

analogue à l'acide uvitique

$$C^6H^3\begin{cases}CH^3\\COOH.\\COOH\end{cases}$$

De même que l'acide uvitique, oxydé par l'acide chromique, donne l'acide trimésique,

$$C^6H^3\begin{cases}CH^3\\COOH\\COOH\end{cases} + O^3 = H^2O + C^6H^3\begin{cases}COOH\\COOH,\\COOH\end{cases}$$

de même un acide pyridine-tricarboné prend naissance dans l'oxydation d'un acide méthyldicarbopyridique, l'acide uvitonique de Böttinger :

$$C^5H^2Az\begin{cases}CH^3\\COOH\\COOH\end{cases} + O^3 = C^5H^2Az\begin{cases}COOH\\COOH\\COOH\end{cases} + H^2O.$$

Une réaction synthétique du même ordre permet d'établir un autre rapprochement entre les acides carbopyridiques et carbobenzéniques.

On sait que l'acide orthotoluique est transformé par le permanganate de potassium en acide phtalique. Sous l'influence du même réactif, l'acide homonicotianique fournit l'acide cinchoméronique, l'un des acides dicarbopyridiques connus.

D'après Skraup, les acides carbopyridiques et les acides amidobenzoïques jouissent de cette propriété commune de perdre leur acide carbonique d'autant moins facilement que leurs points de fusion sont plus élevés.

Enfin, la synthèse de l'acide nicotianique s'effectue, comme celle de l'acide benzoïque, par l'hydratation des dérivés cyanés :

$$C^6H^5 - CAz + 2H^2O = C^6H^5, COOH + AzH^3,$$
$$C^5H^4Az, CAz + 2H^2O = C^5H^4Az, COOH + AzH^3.$$

Produits d'addition des bases pyridiques. — Le brome et le chlore peuvent s'additionner directement à la benzine et à ses produits de substitution; le chlore donne naissance aux composés

$$C^6H^6Cl^2, \quad C^6H^6Cl^4, \quad C^6H^6Cl^6.$$

Hofmann (1), en traitant une solution de chlorhydrate de pyridine par le brome, a obtenu un produit d'addition renfermant C^5H^5Az, Br^2 et se dédoublant facilement à une douce chaleur en brome et pyridine, comme M. Grimaux vient de le constater. Ce composé se dissout à froid dans le chloroforme, mais, par l'ébullition de ce solvant pendant quelques minutes, se transforme en aiguilles rouges, insolubles, fusibles à 126°, qui paraissent être le bromhydrate de bromure de pyridine, $C^5H^5AzBr^2, HBr$. Ce composé perd tout son brome par l'hydrogène sulfuré, et régénère du bromhydrate de pyridine. (E. Grimaux, communication particulière.)

La pyridine et les bases homologues fixent 2^{at}, 4^{at} ou 6^{at} d'hydrogène. Wischnegradsky a décrit une hexahydrolutidine; l'isochloropyridine de Ciamician et Densstedt (2) fixe également 6^{at} d'hydrogène.

Depuis les remarquables travaux d'Hofmann, de Kœnigs (3) et de Schotten (4), on sait que la pipéridine est une hexahydropyridine. Je reviendrai tout à l'heure sur ce point important.

---

(1) *Deutsche chem. Gesellschaft*, t. XII, p. 984.
(2) *Ibid.*, t. XIV, p. 1153.
(3) *Ibid.*, t. XII, p. 2341.
(4) *Ibid.*, t. XV, p. 421.

Les recherches de Cahours et Étard ont montré que la nicotine est un tétrahydrure d'isodipyridine

$$C^{10}H^{14}Az^2 + O^2 = C^{10}H^{10}Az^2 + H^4O^2.$$

Weidel, en traitant le picolate de sodium par l'amalgame de sodium a obtenu un acide oxysorbique, par la fixation d'une molécule d'eau et de 4^{at} d'hydrogène :

$$C^6H^5AzO^2 + H^4 + H^2O = C^6H^8O^3 + AzH^3.$$

Cahours et Étard ont préparé une dihydrocollidine $C^8H^{13}Az$ isomère de la tropidine. Hofmann a réalisé également la synthèse de plusieurs dihydrures pyridiques, entre autres d'une dihydropicoline et d'une dihydrocorindine ([5]).

Les acides aromatiques fixent en général 2^{at} d'hydrogène. Il suffit de citer les acides hydrocinnamique, hydrocoumarique, etc. Dans la distillation de l'acide hydropyromellique, il se forme de l'acide tétrahydrophtalique, lequel fixe 2^{at} d'hydrogène pour se transformer en acide hexahydrophtalique. Ainsi l'acide phtalique fixe 2^{at}, 4^{at} ou 6^{at} d'hydrogène (Baeyer) ([1]).

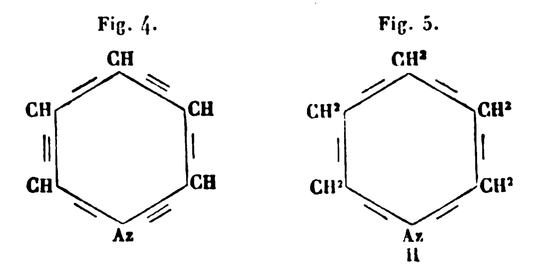
Nous avons vu que la pipéridine doit être considérée comme une hexahydropyridine. La constitution de la pyridine, telle que l'a conçue Koerner, rend très bien compte de ce fait; les doubles liaisons qui unissent entre eux les carbones et l'azote dans la pyridine se détruisent, et les 5^{at} de carbone ainsi que l'atome d'azote ne sont

---

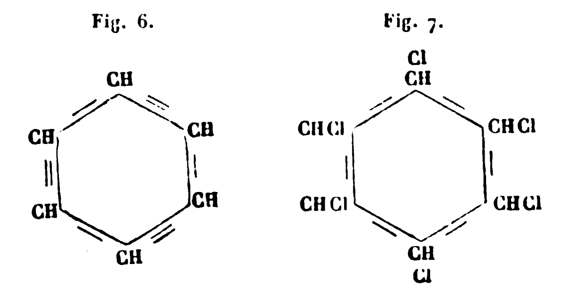
([1]) D'après Wischnegradsky, les bases pyridiques existent à l'état d'hydrures dans les alcaloïdes. On ne les retrouve pas parmi les produits de la distillation des alcaloïdes avec la potasse, parce qu'ils sont détruits presque aussitôt formés par l'action oxydante de celle-ci. L'existence de la tétrahydroquinoléine dans la quinoléine brute, ses propriétés réductrices énergiques, sa facile transformation en quinoléine, et surtout la quantité minime de cette base qui existe dans la quinoléine brute, rendent l'hypothèse de Wischnegradsky extrêmement vraisemblable.

([2]) *Deutsche chem. Gesellschaft*, t. IV, p. 273.

plus réunis que par l'échange d'une atomicité. C'est ce qu'exprime la formule suivante proposée par Koenigs.



L'échange des atomicités se modifie de la même manière dans l'hexachlorure de benzine.



La constitution de ce composé est une preuve de la difficulté qu'éprouve le noyau benzénique à se détruire et à devenir chaîne ouverte. La constitution analogue des hexahydrures pyridiques rend aussi bien compte de la grande stabilité du noyau pyridique.

En résumé, les bases pyridiques jouissent, comme les carbures aromatiques, de la propriété de former des produits d'addition qui peuvent retourner facilement à la série primitive.

Produits de substitution de la pyridine. — On connaît un certain nombre de ces composés. Les produits chlorés et bromés ont été décrits par Hofmann, Anderson, Ciamician et Dennstedt. Nous les réunissons dans le

tableau suivant, en mettant en regard les composés aromatiques correspondants :

C^5H^4BrAz,	$C^5H^3Br^2Az$,	$C^5H^2Br^2Az, OH$,
C^6H^5Br,	$C^6H^4Br^2$,	$C^6H^3Br^2, OH$,
$C^6H^4Br^2Az, OH$,	C^5H^4ClAz,	$C^6H^4Cl^3Az$,
$C^6H^3Br^2, OH$,	C^6H^5Cl	$C^6H^2Cl^3, AzH^2$.

O. Fischer (¹) a obtenu l'acide pyridine-sulfoné en chauffant la pyridine avec un excès d'acide sulfurique concentré.

La distillation d'un mélange de pyridine-sulfite de sodium et de cyanure de potassium fournit la cyanopyridine. Les acides conjugués de la série pyridique se forment donc comme ceux de la série aromatique. La même analogie existe dans le mode de formation du benzonitrile et de la cyanopyridine.

Il nous reste à parler d'un composé pyridique important, la thiotétrapyridine ; son analogue dans la série aromatique est la thianiline, comme le montrent les réactions en vertu desquelles ces deux bases prennent naissance :

$$2(C^{10}H^{10}Az^2) + 2S = H^2S + (C^{10}H^9Az)^2S,$$
$$2(C^6H^7Az) \quad + 2S = H^2S + (C^6H^6Az)^2S.$$

Les deux bases sont diacides et leurs sels offrent une même composition. Ici donc l'analogie est complète.

Rappelons enfin que, dans les réactions qui donnent naissance à des dérivés aromatiques, il se forme le plus souvent deux isomères. C'est ce que nous voyons se produire dans la réaction de la potasse sur la cinchonine et la brucine. Comme nous le remarquerons plus loin, l'ammoniaque et la méthylamine provenant de la décomposi-

(¹) *Deutsche chem. Gesellschaft*, t. XV, p. 62.

tion pyrogénée de la gélatine réagissent sur la glycérine de manière à produire deux picolines, deux lutidines, deux collidines isomériques deux à deux (Weidel, Herzig, Anderson, Richard).

Si l'on considère les réactions que nous venons de passer en revue, les propriétés générales des composés pyridiques, leur isomérie, leur mode de formation, leurs dédoublements, il semble donc légitime d'étendre aux deux séries pyridique et aromatique l'analogie qui existe entre la pyridine et la benzine, en admettant l'hypothèse de Koerner comme le corollaire de la théorie si féconde de Kekulé.

II. — Sur la constitution de la quinoléine.

J'ai exposé les différentes synthèses de la quinoléine; je reviendrai ici sur quelques-unes d'entre elles, pour faire ressortir davantage les liens qui unissent la quinoléine à la série aromatique.

Kœrner reprenant l'hypothèse d'Erlenmeyer et Graebe, sur la constitution de la naphtaline, a émis l'idée que la quinoléine avait une constitution analogue et qu'elle était à la pyridine ce qu'est la naphtaline à la benzine.

Fig. 8.

Fig. 9.

La quinoléine doit donc avoir des analogies avec la pyridine, comme la naphtaline avec la benzine; elle doit en avoir aussi avec la naphtaline.

Le rapport qui existe entre la quinoléine et la pyridine a été établi dès les premières recherches sur les dérivés des alcaloïdes. Faisons remarquer d'abord la formation simultanée des deux séries dans la réaction de la potasse sur la cinchonine et sur la brucine.

La quinoléine se polymérise, comme la pyridine, sous l'influence du sodium, et la diquinoléine ainsi obtenue fournit à l'oxydation un acide dicarbopyridique décomposable en gaz carbonique et pyridine (Claus) ([1]). Les agents oxydants convertissent également la quinoléine en un acide dicarbopyridique. La pyridine peut donc être regardée comme un dérivé de la quinoléine ([2]).

Si l'on peut passer de la série quinoléique à la série pyridique, le passage inverse a été réalisé. Böttinger a effectué la synthèse de la quinoléine en distillant avec la chaux sodée le chlorhydrate d'un acide carbopyridique substitué, l'acide *aniluvitonique*.

Nous savons aujourd'hui que les bases de l'huile de Dippel se forment par l'action de l'ammoniaque et de la méthylamine sur la glycérine (Baeyer, Weidel et Ciamician). D'après les synthèses de Skraup, Doebner, Miller et Koenigs, nous voyons la glycérine et les bases aromatiques (aniline, naphtylamine) entrer en réaction pour donner naissance aux bases de quinoléine.

L'acide dicarbopyridique qui résulte de l'oxydation de la quinoléine se forme aux dépens du noyau benzénique seul; c'est aussi par la destruction de l'un des noyaux benzéniques que l'acide phtalique prend naissance dans l'oxydation de la naphtaline. Les dérivés de la naphtaline subissent une décomposition semblable, et le résultat ultime de la réaction est l'acide phtalique. De même les dérivés synthétiques de la quinoléine, que Skraup a obtenus, sont oxydés à l'état d'acide dicarbopyridique.

([1]) *Deutsche chem. Gesellschaft*, t. XIV, p. 1939.
([2]) *Ibid.*, t. XIV, p. 983.

Cette analogie nous amène tout naturellement à rapprocher la quinoléine de la naphtaline.

Comme la naphtaline, la quinoléine et les bases congénères peuvent fixer 4^{at} d'hydrogène. La synthèse de Perkin nous montre que la pyridine dérive de la naphtaline; nous venons de voir qu'elle dérive aussi de la quinoléine.

En chauffant un mélange de nitro-naphtaline, d'α-naphtylamine, de glycérine et d'acide sulfurique, Skraup a réalisé la synthèse d'une base présentant des analogies avec les bases quinoléiques, et qu'il a appelée *α-naphtoquinoléine*.

D'après Bedall et Fischer ([1]), l'oxyquinoléine présente plus d'une analogie avec les naphtols; ainsi, lorsqu'elle se combine avec les composés diazoïques, elle forme des matières colorantes qui ressemblent tout à fait à celles qu'on obtient en partant du β-naphtol.

Le β-naphtol peut être transformé en β-naphtylamine. S'appuyant sur cette donnée, Bedall et Fischer ont traité l'oxyquinoléine par le chlorure de zinc ammoniacal et l'ont transformée en amidoquinoléine. Citons également les *toluquinoléines* synthétiques de Skraup ([2]). Ces bases, isomériques avec les lépidines, ne donnent pas, comme ces dernières, d'acide tricarbopyridique à l'oxydation, mais le même acide dicarboné que la quinoléine. Cette isomérie et la formation de l'acide dicarbopyridique s'expliquent facilement en supposant deux groupes, l'un benzénique, l'autre pyridique, dans la quinoléine. Les lépidines résulteraient de la fixation du méthyle (CH^3) au noyau pyridique; dans les toluquinoléines, au contraire, le méthyle serait lié au noyau benzénique. Très récemment, en distillant la morphine avec la poudre de zinc,

---

([1]) *Deutsche chem. Gesellschaft*, t. XIV, p. 2570.
([2]) *Monatshefte für Chemie*, t. II, p. 139 à 171.

von Gerichten et Schrötter (¹) ont obtenu de la pyridine, de la quinoléine, du phénanthrène et une base en $C^{17}H^{11}Az$, qu'ils considèrent comme la *phénanthroquinoléine*.

Ainsi l'on connaît dans la série quinoléique un composé qui est à la quinoléine ce que le phénanthrène est à la naphtaline.

Il y a donc une analogie remarquable entre la quinoléine et la naphtaline. Cette analogie ressort mieux encore de l'étude des produits d'addition et de substitution de la quinoléine.

Produits d'addition. — Les bases hydroquinoléiques sont très instables, ainsi que le prouvent leurs propriétés réductrices énergiques; les tétrahydroquinoléines sont rapidement transformées en quinoléine même par les oxydants faibles.

Le brome donne, avec la quinoléine, un tétrabromure $C^9H^7AzBr^4$ très instable, qui se transforme dans diverses conditions en un dérivé stable, cristallisé, le bromhydrate de bibromure de quinoléine, $C^9H^7AzBr^2, HBr$, auquel l'hydrogène sulfuré, l'eau et les alcalis enlèvent le brome d'addition pour régénérer la quinoléine ou son bromhydrate. (E. Grimaux, communication particulière.)

Les produits d'addition de la quinoléine partagent donc avec les produits d'addition de la pyridine, de la benzine et de la naphtaline la propriété de retourner facilement à la série primitive.

Produits de substitution. — Parmi les produits de substitution de la quinoléine je citerai, en première ligne, les oxyquinoléines ou *quinophénols*. Ces dérivés sont analogues aux naphtols par leur mode de formation, par leurs propriétés, par leurs réactions générales.

(¹) *Deutsche chem. Gesellschaft*, t. XV, p. 376.

La nitroquinoléine se comporte comme la nitronaphtaline en présence de l'hydrogène naissant :

$$C^9\ H^6 Az^2 O^2 + H^6 = 2 H^2 O + C^9\ H^6 Az\, Az H^2,$$
$$C^{10} H^7 Az\ O^2 + H^6 = 2 H^2 O + C^{10} H^7 - Az H^2.$$

La cyanoquinoléine prend naissance dans les mêmes conditions que la cyanonaphtaline.

Ces deux dérivés subissent la même transformation par l'action de la potasse :

$$C^{10} H^7 - CAz + 2 H^2 O = Az H^3 + C^{10} H^7\quad COOH,$$
$$C^9\ H^6 Az\, CAz + 2 H^2 O = Az H^3 + C^9\ H^6 Az\, COOH.$$

L'acide qui se forme dans cette réaction appartient à la série des acides *carboquinoléiques*.

Ces acides peuvent être rapportés à trois termes principaux :

1° Les acides monocarboquinoléiques

$$C^9 H^6 Az CO^2 H,$$

correspondant à l'acide naphtoïque

$$C^{10} H^7 CO^2 H;$$

2° Les acides dicarboquinoléiques

$$C^9 H^5 Az \begin{cases} CO^2 H \\ CO^2 H \end{cases},$$

correspondant à l'acide dicarbonaphtalique

$$C^{10} H^6 \begin{cases} COOH \\ COOH \end{cases};$$

3° Les acides oxycarboquinoléiques

$$C^9 H^5 Az \begin{cases} OH \\ CO^2 H \end{cases},$$

qui correspondent à l'acide oxynaphtoïque

$$C^{10}H^{6}\begin{cases} OH \\ CO\,OH. \end{cases}$$

Distillés avec la chaux, ils se décomposent en gaz carbonique et quinoléine ou oxyquinoléine

$$C^{9}H^{6}Az - CO^{2}H = CO^{2} + C^{9}H^{7}Az.$$

$$C^{9}H^{5}Az\begin{cases} OH \\ CO^{2}H \end{cases} = CO^{2} + C^{9}H^{6}AzOH.$$

De même, les acides naphtoïques fournissent de la naphtaline ou du naphtol

$$C^{10}H^{7} - CO^{2}H = CO^{2} + C^{10}H^{8},$$

$$C^{10}H^{6}\begin{cases} OH \\ CO^{2}H \end{cases} = CO^{2} + C^{10}H^{7}OH.$$

L'ensemble des synthèses de la quinoléine, l'analogie constante que l'on remarque entre les propriétés des dérivés de cette base et celles des dérivés de la naphtaline, le parallélisme des réactions que nous venons d'exposer, tout semble rattacher la série de la quinoléine à la série aromatique.

Ainsi les faits acquis aujourd'hui à la Science nous permettent de considérer les bases pyridiques et les bases de quinoléine comme appartenant à une même série, que l'on pourrait peut-être définir une série aromatique à noyau azoté. Si l'hypothèse de Körner exige des recherches plus étendues pour être complètement justifiée, il n'en demeure pas moins certain que les propriétés et les réactions générales des bases pyridiques et quinoléiques trouvent une explication très satisfaisante dans la théorie de Kekulé. D'ailleurs les résultats nouveaux concordent avec les anciens, et l'on s'appuie déjà sur les données actuelles pour aborder le problème de la synthèse des alcaloïdes.

Mais la solution de ce difficile problème paraît encore éloignée : en effet, les isomères des termes les plus simples des séries pyridique et quinoléique sont en nombre beaucoup plus considérable que les dérivés correspondants de la benzine, et leur étude complète est encore à faire.

Dans notre pensée, la théorie de Kekulé permettra d'élucider la constitution des alcaloïdes comme elle a fait connaître celle des dérivés benzéniques.

CONCLUSIONS.

Les recherches expérimentales exposées dans la seconde Partie de ce Mémoire ont conduit à la découverte d'un certain nombre de faits nouveaux, que je résumerai comme il suit :

1° La distillation de la cinchonine avec la potasse fournit plusieurs bases pyridiques isomériques deux à deux, parmi lesquelles se trouvent notamment deux lutidines et deux collidines.

Les premières fractions contiennent une base de la série grasse, la méthylamine, et des éthers gras, au nombre desquels on rencontre l'acétate d'amyle.

2° La distillation de la brucine avec la potasse donne également naissance à une petite quantité de produits neutres et à des bases pyridiques, entre autres à la β-lutidine et à la β-collidine.

Les fractions inférieures contiennent une base pyridique, insoluble dans l'eau, qui constitue probablement une autre lutidine.

3° La β-lutidine a été séparée d'avec son isomère et obtenue à l'état de pureté au moyen d'un procédé général, qui permet de purifier facilement les bases pyridiques et quinoléiques.

4° Le chloraurate de β-lutidine subit des modifications semblables à celles des chloroplatinates pyridiques, qui

étaient regardées jusqu'ici comme caractéristiques. L'oxydation ménagée de la base fournit l'acide nicotianique.

La β-lutidine est un poison violent; elle possède des propriétés toxiques plus énergiques que la β-collidine.

5° Il existe une collidine bouillant à 196° (β-collidine) dans la quinoléine brute provenant de la cinchonine et de la brucine. Par la découverte de cette base, j'ai contribué à établir définitivement l'isomérie des bases pyridiques dérivées de la cinchonine et de la brucine avec les bases pyridiques du goudron de houille et de l'huile animale de Dippel.

6° L'oxydation ménagée de la β-collidine fournit un acide carbopyridique, l'acide homonicotianique, analogue à l'acide toluique. Par une oxydation ultérieure, cet acide se transforme en acide cinchoméronique.

Ces faits permettent de considérer la β-collidine comme une méthyléthylpyridine, c'est-à-dire comme le premier homologue mixte supérieur de la pyridine, analogue à la méthyléthylbenzine.

L'oxydation à chaud de la β-collidine fournit de l'acide nicotianique. La β-collidine est antipyrétique, elle constitue un poison énergique et jouit de la curieuse propriété d'abolir les réflexes cornéens.

7° Il existe une tétrahydroquinoléine dans la quinoléine brute provenant de la cinchonine. Cette base est la première base hydroquinoléique dérivée d'un alcaloïde oxygéné; son existence confirme l'hypothèse de Wischnegradsky, suivant laquelle les bases pyridiques et quinoléiques existent dans les alcaloïdes à l'état d'hydrures.

8° Elle est isomérique avec la tétrahydroquinoléine de synthèse, et, comme celle-ci, est transformée en quinoléine par les oxydants les plus faibles. De plus, elle constitue le terme intermédiaire entre les deux séries de bases qui se forment simultanément dans la destruction de la cinchonine par la potasse caustique.

9° La quinoléine, dérivée de la cinchonine, se trouve mélangée avec des produits goudronneux dont on peut la séparer facilement. Débarrassée de ces produits et de son homologue supérieur, la lépidine, pour lequel elle manifeste une adhérence remarquable, elle bout d'une manière constante à 236°-237° (corrigé) sous la pression de 775^{mm}.

La quinoléine, dans certains cas de fièvre (fièvre de résorption), exerce une action plus marquée et plus durable que la quinine.

10° La pyridine possède les propriétés toxiques qui caractérisent la série pyridique; elle paraît être un poison aussi violent que la β-lutidine.

SUR LA CAUSE

DE LA COULEUR BLEUE DU SAPHIR, DE LA LAZULITE ET DU LAPIS-LAZULI; DE LA COULEUR VERTE DE L'ÉMERAUDE ET DE LA COULEUR POURPRE DE L'AMÉTHYSTE;

PAR LE LIEUTENANT-COLONEL W.-A. ROSS.

Traduction CHARLES BAYE.

1° En 1871, à Mysore, dans l'Inde, j'essayai d'obtenir une couleur bleue en dissolvant de l'alumine pure, jusqu'à saturation, dans une perle de borax, au chalumeau; après une demi-journée de travail j'obtins une perle bleue très pâle, assez dure pour graver le verre. Cette expérience me fit penser que la couleur bleue du saphir n'est due qu'à ses 98 pour 100 d'alumine et non aux traces de n'importe quel oxyde métallique qu'elle peut contenir.

2° Les choses en restèrent là jusqu'à l'année suivante,

j'étais alors stationné à Woolwich, avec ma batterie. Le professeur G.-G. Stokes me fit l'honneur de citer quelques-unes de mes expériences en lisant un Mémoire sur ce sujet devant la *Royal Society* (*Proceedings of the Royal Society*, t. XX, p. 449). L'une de ces expériences était le traitement de la chaux au chalumeau dans une perle d'acide borique pur. J'avais trouvé que la chaux, tout en formant de petites sphères ou balles de borate de calcium, « produisait un trouble immédiat sur toute la perle »; j'avais supposé que ce phénomène était explicable par l'hypothèse suivante : « La partie trouble serait une solution imparfaite de la chaux dans l'acide borique; la partie claire une solution complète de l'acide borique dans le borate de calcium. » (*Proceedings of the Royal Society*, t. XX, p. 464).

3° Je trouvai ensuite (*a*) que la chaux *récemment calcinée* ne produisait dans la perle d'acide borique aucune espèce de trouble, mais seulement une balle transparente de borate de calcium, laquelle, mise à nu par l'ébullition avec de l'eau, avait invariablement quatre fois le poids de la chaux calcinée employée pour la faire; et (*b*) que la chaux *hydratée* au contraire rendait la perle complètement opaque avec trouble, en produisant une balle dont le poids n'était que trois fois celui de l'hydrate de calcium. Cette différence de poids coïncidait d'une façon remarquable avec la quantité d'eau dans l'hydrate de calcium, telle qu'elle est déterminée par le calcul des poids qui entrent en combinaison.

4° Il semblait donc impossible de douter que le trouble provenant du traitement de la chaux par l'acide borique au chalumeau ne fût dû à l'eau contenue dans la chaux et non à la chaux elle-même; je remarquai en outre que, quand je calcinais de la chaux hydratée au chalumeau, la flamme prenait une coloration orangé foncé, laquelle cessait lorsque l'eau était en grande partie éliminée.

5° Je trouvai ensuite que la flamme orangé intense, produite par une feuille de platine neuve enroulée et maintenue à l'aide d'une pince de même métal devant le chalumeau, produisait un trouble ou une opalescence exactement semblable dans une perle d'acide borique, sur laquelle je la maintenais d'une façon constante (perle opalescente qui peut servir à rehydrater la chaux calcinée); et, en fondant (en 1873) quelques onces d'acide borique cristallisé qui auparavant donnait des perles parfaitement transparentes, sur un couvercle de platine avec un chalumeau de table, j'obtins, au bout de plusieurs heures, une quantité considérable d'acide borique opalisé ou « hydraté », qui *maintenant* exhale une curieuse odeur de résine dès qu'on le chauffe au chalumeau.

6° Je constatai aussi qu'en dissolvant de l'alumine pure au chalumeau, dans une perle de cet acide borique opalisé et en ajoutant une très petite proportion d'*hydrate* de potassium, j'obtenais une perle bleu pâle ou bleuâtre beaucoup plus rapidement et beaucoup plus facilement que par l'expérience indiquée en 1°; mais le résultat était toujours loin d'être satisfaisant.

7° Quelques années plus tard, ayant commencé une série d'expériences pour découvrir des traces d'acide phosphorique dans les minéraux au moyen de la couleur que l'acide tungstique donne à leur solution dans l'acide borique et dans la potasse (fait confirmé par Mylius dans les *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, juin 1880, p. 1145), j'achetai à Londres un peu de *wavellite* américaine pour expérimenter; en traitant la poudre de ce minéral au chalumeau, dans une perle d'acide borique opalisée ou hydratée, avec un peu d'hydrate de potasse, pour dissoudre cette wavellite avant l'addition d'acide tungstique, je fus étonné de voir que ma perle devenait pourpre, puis bleue et finalement d'un vert brillant, sans la moindre addition d'acide tungstique; bientôt après je

trouvai que le phosphate hydraté d'aluminium (ou la wavellite) était le seul phosphate qui donnait ainsi des perles colorées.

8° L'opération suivante fut l'examen attentif de ma wavellite qui semblait très pure, étant formée des cristaux rayonnés ordinaires, vert pâle, sans aucun mélange de gangue. A cet effet, je traitai de la poudre fine de cette wavellite, dans de l'acide borique pur, au chalumeau; j'ajoutai du carbonate de potassium pour éliminer l'acide phosphorique en le transformant en phosphate de potassium; je fis bouillir la perle dans de l'eau distillée; j'ajoutai de l'ammoniaque avec précaution jusqu'à ce qu'il n'y eût plus de précipité; je séparai par filtration l'alumine restante; et finalement j'essayai le résidu et la liqueur filtrée, séparément, dans des perles d'acide borique pur, au chalumeau. Je ne pus découvrir ainsi que de l'alumine et de l'acide phosphorique.

9° Quoique l'acide phosphorique n'ait été découvert ni dans le *saphir* ni dans le *lapis-lazuli*, la *lazulite*, également bleue, n'en est pas moins essentiellement un phosphate d'aluminium; et cette *wavellite* américaine authentique possède une couleur verdâtre sans aucune cause apparente, à moins que ce ne soit la grande proportion d'eau qu'elle renferme; or l'acide phosphorique pur est bien connu pour être une des substances les plus déliquescentes de la nature ([1]).

10° Je complétai ensuite mes préparations en faisant cuire, pendant plusieurs jours, dans un four, ma poudre de *wavellite;* elle prit une couleur gris pâle. Je fondis également au chalumeau mon hydrate de potassium, sur une plaque d'aluminium, ce qui semblait *concentrer l'eau*

([1]) Depuis j'ai constaté, au moyen de la balance d'*essai*, la presence et la proportion de cette eau chimique dans toute alumine et dans toute silice.

que ces substances contenaient et faire apparaître la couleur bleue plus certainement et plus rapidement qu'avec la substance brute, laquelle produit généralement une très belle couleur verte.

11° Pour nous résumer, voici les matières pour la production de ces matières pyrologiques :

(*a*) Une perle d'acide borique opalisée ou *hydratée*,
(*b*) de la *wavellite* pure, ou phosphate *hydraté* d'aluminium, ayant subi la cuisson,
(*c*) de l'*hydrate* de potassium fondu, pour dissoudre (*b*) dans (*a*) (à ajouter devant le chalumeau, avec beaucoup de précautions).

12° En 1881, j'ai montré au Dr Tyndall une pierre bleue ainsi faite et enchâssée dans une bague; en 1880, j'ai présenté un petit flacon plein de pierres vertes, à Sir W. Thomson, à Swansea, au Congrès de l'Association britannique.

Les couleurs qui peuvent être ainsi produites à l'aide de ces trois substances incolores, le phosphate *hydraté* d'aluminium, l'acide borique *hydraté*, l'*hydrate* de potassium, sont : (A) pourpre ou améthyste, (B) vertes, (C) bleues. Heintz a prouvé que la couleur de l'améthyste n'est pas due à du manganèse ou à de l'acide titanique. Quelques chimistes attribuent la couleur verte de l'émeraude à une trace d'acide chromique; c'est là une méprise, car le chrome dissous dans les perles au chalumeau donne invariablement une couleur œillet à chaud, ce que *ne fait pas* l'émeraude dans la perle. Enfin il est évident que Gmelin, quand il a trouvé la manière de faire du lapis-lazuli artificiel au moyen de ses constituants qui sont incolores, n'était pas plus près de la *cause* de la couleur que Klaproth déterminant les constituants du minéral.

SUR LA PURIFICATION DES CARBONES GRAPHITOIDES, SOIT NATURELS, SOIT ARTIFICIELS,

ET SUR LA PRÉPARATION DIRECTE DU CARBONE PUR GRAPHITOIDE, DESTINÉS PRINCIPALEMENT A L'ÉCLAIRAGE ÉLECTRIQUE;

PAR M. JACQUELAIN.

Présenté à l'Académie des Sciences, le 27 mars 1882.

M. Hare (*Annales de Chimie et de Physique*, t. XXII, p. 326) annonce que le charbon, bon conducteur, placé entre les deux fils conducteurs de cette pile voltaïque appelée *déflagrateur*, acquiert une consistance pâteuse et paraît être dans un état de fusion.

Après lui, M. Silliman, son compatriote, répétant les expériences, a pu constater que le cône du pôle primitif s'allongeait de $\frac{1}{10}$ à $\frac{1}{4}$ de pouce, tandis que le cône négatif se creusait à son extrémité d'une cavité sphéroïdale. Pour se rendre compte de ce résultat, M. Silliman admet que, durant le transport, le charbon est à l'état de vapeur. En examinant au microscope la pointe du charbon positif, il a cru reconnaître les indications évidentes de la fusion, car la texture fibreuse du charbon avait complètement disparu et ne présentait plus qu'un aspect mamelonné, métallique et vernissé.

De son côté, M. William West, de Leeds, annonce avoir obtenu, avec une pile ordinaire, un cratère bien tranché de $\frac{1}{8}$ de pouce sur le charbon du pôle négatif, tandis que le cône opposé se terminait par un filament qui s'allongeait durant l'écartement des deux charbons jusqu'au moment de se rompre, entraîné par son propre poids (*Annales de Chimie et de Physique*, t. XXIX, p. 426; année 1825).

M. Chevreuse, professeur de Chimie à l'Ecole Royale de l'Artillerie et du Génie, après une étude attentive du charbon de bois soigneusement carbonisé, comparé à ce même charbon de bois soumis en outre à une forte calcination, est arrivé à reconnaître des propriétés parfaitement distinctes pour des charbons correspondant à ces deux modes d'opération.

Ainsi, en prenant une voie toute différente de celle suivie par Priestley, dans un travail du même ordre, M. Chevreuse constate, par des expériences simples et précises, que les charbons simplement carbonisés, quoique bien secs, sont mauvais conducteurs de l'électricité, de la chaleur, qu'ils sont en outre moins denses, plus hygrométriques, plus combustibles que ces mêmes charbons, qui ont été soumis à une seconde calcination soit en vases ouverts, soit en vases clos.

Ces propriétés, si importantes à connaître pour la fabrication de la poudre, ne le sont pas moins lorsqu'on se propose d'employer le charbon carbonisé, puis calciné, à l'installation des appareils producteurs de l'électricité dynamique.

Depuis cette époque, cette propriété a été mise en évidence, chaque année, dans les cours publics, en faisant usage d'abord de charbons de bois, taillés en cône et récemment calcinés, puis éteints en vases clos : alors, ces charbons employés servaient à la fois comme conducteurs et comme éléments nécessaires dans la représentation d'une expérience à jamais remarquable, ayant pour objet de démontrer publiquement et par voie de synthèse la composition de l'oxyde de carbone.

Un peu plus tard, on s'est servi de charbons d'une plus grande dureté, par conséquent moins combustibles, pour montrer les effets de la lumière électrique dans le vide.

Au point de vue de la conductibilité, l'emploi de ce charbon dur était préférable, et l'on ne pouvait obtenir des

effets semblables avec le charbon de bois calciné qu'en l'immergeant tout à fait incandescent dans le mercure.

Mais le charbon de bois ainsi préparé donnait naissance, par le courant électrique, à une quantité notable de vapeur mercurielle, laquelle, en se condensant sur la paroi intérieure du ballon de verre, en troublait promptement la transparence.

Dans le cas du charbon de cornues à gaz, on obtenait encore une dissémination assez abondante de silicates alcalino-terreux qui voilaient aussi l'intérieur du ballon de verre.

Ces accidents furent jugés d'abord d'une faible importance; mais, à mesure que les expériences sur la lumière électrique et ses applications se multiplièrent, on reconnut bientôt que la présence des matières terreuses dans le charbon de cornues devenait une cause d'intermittence, d'irrégularité dans l'intensité, l'éclat et la coloration de cette lumière.

En vue des applications plus ou moins prochaines et nombreuses de la lumière électrique, on se trouvait donc arrêté par deux difficultés inhérentes au charbon qu'on avait à sa disposition; ainsi, avec le charbon de bois fortement calciné, on avait des électrodes moins conducteurs et plus combustibles; avec le charbon très dur des cornues à gaz, les électrodes gagnaient en conductibilité; mais, par suite de l'interposition des silicates terreux, la lumière électrique manquait de la fixité, de l'éclat indispensable à toute industrie d'éclairage.

On voit que le problème se réduisait à préparer un charbon plus conducteur que le charbon de bois calciné et sinon tout à fait pur d'hydrogène, au moins exempt de matières minérales. Pour atteindre ce but, trois moyens paraissent pouvoir être employés, savoir : 1° l'action du chlore sec dirigé sur le carbone porté à la température du

rouge blanc; 2° l'action de la potasse ou de la soude caustique en fusion; 3° l'action de l'acide fluorhydrique sur les crayons taillés, en opérant à froid et par voie d'immersion plus ou moins prolongée suivant la dureté, la compacité du charbon de cornues.

L'emploi du chlore convient parfaitement pour le charbon très divisé; nous l'avons employé avec un plein succès, pour préparer du carbone pur qui a pu être utilisé par M. Dumas dans son remarquable travail sur la détermination de l'équivalent du carbone. Par la double influence du chlore et d'une température élevée sur le carbone, la silice, l'alumine, la magnésie, les oxydes alcalins, les oxydes métalliques sont réduits, transformés en chlorures volatils, et tout l'hydrogène resté dans le carbone employé se transforme en acide chlorhydrique, emporté avec tous les chlorures par le courant du chlore.

Cependant ce procédé, très rigoureux quand on opère sur de petites quantités, deviendrait long et pénible si l'on se proposait de purifier des masses volumineuses et compactes de charbon des cornues à gaz.

Le moyen que nous avons imaginé pour restreindre et simplifier le travail consiste à diriger d'abord un courant de chlore sec pendant trente heures au moins sur quelques kilogrammes de charbon de cornue maintenus à la température du rouge blanc et taillés d'avance en crayons prismatiques à quatre pans.

Cette première opération, par suite de la disparition des oxydes terreux, métalliques, de l'hydrogène et même d'un peu de carbone à l'état de chlorures, laisse dans le carbone des vides nombreux qu'il faut combler, afin de restituer autant que possible aux charbons leur compacité, leur conductibilité et leur faible combustibilité primitives; on y parvient en soumettant les crayons qui ont subi la purification par le chlore à l'action carburante d'un carbure d'hydrogène dont la vapeur circule lentement sur les crayons

chauffés au rouge blanc pendant cinq ou six heures dans un cylindre en terre réfractaire.

La réduction en vapeur du carbure d'hydrogène (huile lourde de houille) doit se faire avec ménagement et lenteur, afin que la décomposition se produise à la température la plus élevée et de manière à faire naître aussi un dépôt de carbone peu abondant; autrement, tous les crayons se couvriraient d'une couche de charbon dur assez épaisse pour les souder en un seul bloc qu'il n'est plus possible d'utiliser. L'appareil réalisant la carburation des crayons sera décrit à l'occasion du carbone pur fourni par la décomposition des huiles lourdes de houille, ou carbures d'hydrogène.

La soude caustique à $3^{éq}$ d'eau, fondue dans des vases en tôle ou en fonte, nous offre une action plus prompte, en convertissant la silice, l'alumine, en silicate et aluminate alcalin; par des lavages à l'eau distillée chaude, on entraîne l'alcali d'imbibition avec les silicates et aluminates; ensuite, par des lavages à l'eau chlorhydrique faible et chaude, on enlève tout l'oxyde de fer avec les bases terreuses. Enfin, quelques lavages à l'eau distillée chaude font disparaître l'acide chlorhydrique restant.

La réaction de la soude en fusion sur les crayons de charbon des cornues s'accomplit dans un temps nécessairement variable avec la compacité du carbone et son degré d'impureté. Trois heures d'action suffisent habituellement; mais, pour avoir quelque certitude sur la purification plus ou moins parfaite, il convient d'incinérer un poids connu de crayon brut et de crayon purifié, afin de juger de la réussite plus ou moins parfaite de l'opération. Au point de vue industriel, un crayon purifié laissant quelques millièmes de cendre fournit une lumière électrique fort belle et d'une grande fixité.

Il est également indispensable, pour ne pas compro-

mettre la totalité des carbones taillés sur laquelle on veut opérer, de déterminer, par une ou deux expériences préliminaires sur la moitié d'un crayon, le degré d'hydratation de la soude caustique et la durée de son action, laquelle peut devenir assez énergique pour corroder les crayons, les rendre trop poreux, par conséquent très friables sous la pression des doigts.

Enfin ces crayons, lavés comme on l'a dit précédemment, et séchés, ont à subir la même carburation dont on vient de parler pour le carbone traité par le courant de chlore.

La température à laquelle la soude caustique à $3^{éq}$ d'eau attaque les silicates ne doit pas être poussée assez loin pour vaporiser $2^{éq}$ d'eau et ramener la soude à l'état monohydraté, car le carbone serait vivement corrodé, avec production d'oxyde de carbone, d'hydrogène et de vapeur de sodium.

Nous arrivons au troisième procédé de purification du charbon de cornue par l'acide fluorhydrique. Cette opération est des plus simples. Une immersion des crayons taillés dans de l'acide fluorhydrique étendu de deux fois son poids d'eau et mis à réagir pendant vingt-quatre heures ou quarante-huit heures par une température de 15° ou 25°, dans un vase rectangulaire en plomb, muni de son couvercle, conduit facilement au résultat cherché ; reste à laver à grande eau, puis à l'eau distillée, à sécher et à soumettre ce carbone ainsi purifié à une carburation de trois heures à quatre heures, si les matières terreuses enlevées par l'acide fluorhydrique sont en faible proportion.

Cette méthode, comme les deux précédentes, exige que l'on compare les quantités de cendres laissées par l'incinération de 2^{gr} ou 3^{gr} de carbone avant et après sa purification, afin de se rendre compte de l'action plus ou moins efficace de l'acide fluorhydrique. On rencontre en effet des

charbons de cornue très rebelles à l'action de cet acide. Ainsi nous avons eu du charbon de cornue contenant *pour cent* $3^{gr},602$; $3^{gr},376$ de cendres et n'ayant cédé à l'acide fluorhydrique que $0^{gr},502$ et $0^{gr},216$ de matières terreuses. Il en restait donc $3^{gr},100$ dans le premier échantillon et $3^{gr},160$ dans le deuxième, tandis que d'autres graphites des cornues, après quarante-huit heures d'immersion dans l'acide fluorhydrique deux fois de suite, ne donnaient plus que $0^{gr}2066$ de cendres pour 100 de carbone.

Deux échantillons d'un graphite russe, importé par M. Alibert, et contenant $5^{gr},185$; $8^{gr},674$ de cendres pour 100 de carbone, avant la purification, ne contenaient plus que $0^{gr},9$ et $0^{gr},767$ de matières terreuses, après une immersion de quarante-huit heures.

Le traitement du carbone des cornues par l'acide fluorhydrique ne manquera pas de paraître d'une simplicité, d'une économie séduisantes, mais notre devoir ici est d'ajouter que l'emploi de cet acide, même étendu de deux fois son poids d'eau, réclame beaucoup de précaution, si l'on veut échapper à des brûlures de la peau qui occasionnent ensuite des ampoules purulentes, suivies de douleurs aiguës et d'une fièvre assez violente. Il faut surtout garantir la vue de cet acide même affaibli par l'eau, et ne manier ce corps excessivement corrosif qu'avec une prudence extrême.

Tels sont les trois procédés que nous nous sommes efforcé de rendre applicables, soit au charbon dur des cornues à gaz, soit au graphite minéral de Russie.

Nous allons maintenant décrire un quatrième et dernier procédé, celui de la préparation *directe* du carbone pur graphitoïde.

On montre depuis longtemps dans les cours de Chimie du carbone en petits feuillets, très minces, miroitant à la manière d'un métal poli et doués d'une sonorité analogue

à celle de la porcelaine. Cette variété de carbone n'a jamais servi aux chimistes qu'à établir le fait de la décomposition par la chaleur de toute substance organique volatile.

D'après des expériences qui nous sont propres, nous pouvons ajouter que, l'opération étant bien conduite et convenablement disposée, on sépare ainsi tout le carbone à l'état solide et tout l'hydrogène à l'état gazeux, lorsqu'il s'agit d'un carbure d'hydrogène. Si la substance organique est oxygénée, l'hydrogène obtenu se trouve mélangé d'un volume d'oxyde de carbone correspondant au double du volume d'oxygène préexistant. Cependant, pour le plus grand nombre de cas, cette décomposition n'est plus aussi nette, à cause de la difficulté qu'on éprouve à porter à une même température très élevée toutes les parties d'un tube de grande dimension.

Tous les carbures d'hydrogène fournis par la décomposition en vase clos, de la houille, des tourbes, des schistes, des résines, des végétaux eux-mêmes, se prêtent à cette décomposition, ainsi que l'essence de térébenthine, de naphtaline; celles dont le point d'ébullition est le plus élevé sont préférables à cause de leur plus bas prix, de leur plus fort rendement en carbone dur, qui s'élève environ au tiers du liquide employé. Le goudron lui-même, tout aussi pur de matières salines que les carbures précédents, puisque c'est le premier produit brut de distillation, nous a permis d'obtenir, dès la première opération, du carbone brillant, sonore, à cassure homogène, ayant le grain de l'acier fondu.

Le petit appareil que nous avons établi à l'École Centrale, dans la cour de notre laboratoire, se compose d'un flacon à robinet inférieur, contenant le carbure d'hydrogène ou le goudron; d'un tube à entonnoir, en verre, dont l'extrémité inférieure se courbe horizontalement, d'un tube de verre en U, à deux branches horizontales, d'un

premier tube en fer ou en fonte, d'un second tube beaucoup plus large en terre réfractaire, enfin d'un ajutage en tôle courbé verticalement de haut en bas, puis horizontalement de droite à gauche pour arriver en retour sous la grille du fourneau. Toutes ces pièces sont mises en communication par l'intermédiaire du bouchon de liège, à l'exception de l'ajutage en tôle qui relie le tube de fonte au tube en terre et de l'ajutage final qui reçoit l'extrémité postérieure horizontale du tube réfractaire.

Le carbure d'hydrogène s'écoule à volonté par le robinet du flacon, arrive dans le tube à entonnoir, d'où il se déverse dans le tube en U, et ce dernier conduit le liquide dans le tube en fonte, qui plonge jusqu'au tiers antérieur du tube réfractaire. Cette disposition permet au carbure de s'échauffer suffisamment pour ne pas occasionner la rupture du tube réfractaire en tombant avec lenteur sous la forme d'un filet délié sur la paroi intérieure de ce tube, que l'on doit maintenir à la température du rouge presque blanc.

Les produits de cette décomposition des goudrons, ou des huiles lourdes, sont invariablement : du gaz hydrogène, qui se brûle sur la grille ; du noir de fumée, que l'on recueille à part et dont les nombreuses applications sont bien connues ; enfin du carbone pur graphitoïde, servant d'électrodes dans la production de la lumière électrique et pouvant servir aussi à tailler des creusets, des tubes, des nacelles, pour des recherches délicates de docimasie, dans les laboratoires de Chimie.

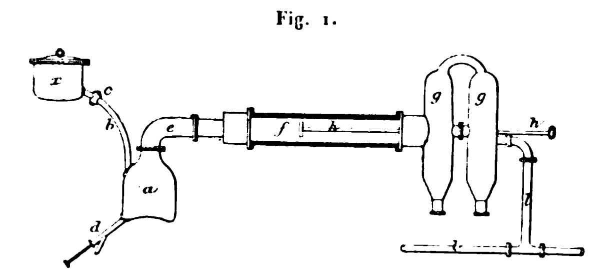
Cet appareil a été modifié dans le but d'opérer avec des matières premières en plus fortes proportions et de rendre le travail plus régulier, plus longtemps continu.

En voici la description très succincte (*fig.* 1).

Les huiles lourdes ou les goudrons placés dans un réservoir en fonte x s'introduisent dans une chaudière en fonte a, par un tube de communication b, muni d'un robi-

net *c*, pour y entrer en ébullition lente ; cette chaudière est pourvue d'un robinet de vidange *d*. De là, les vapeurs se dirigent par un tuyau en fonte *e* dans une cornue

Fig. 1.



horizontale *f* en terre réfractaire, mise en communication avec deux récipients *gg*, destinés à recevoir le noir de fumée.

Un ringard *h* sert à désobstruer la cornue *f*, en cas d'une accumulation trop forte de noir de fumée. Enfin, sur le récipient g' vient s'embrancher un tube recourbé *l*, dirigeant sur la grille le gaz hydrogène, ainsi que les vapeurs de carbure qui auraient échappé à la décomposition.

Toutes ces expériences, plusieurs fois répétées, se trouvaient terminées vers le 1er septembre 1859 ; mais une difficulté sérieuse restait à vaincre ; ainsi, pendant la décomposition des carbures hydrogénés de la houille, nous n'étions pas maîtres de produire du carbone pur toujours homogène, dense, compacte et non boursouflé ; il a donc fallu reprendre un certain nombre d'opérations pour découvrir les conditions les plus importantes au succès de cette fabrication en petit.

En première ligne les carbures d'hydrogène d'un point d'ébullition le plus élevé, et par conséquent le goudron bien préparé, favorisent singulièrement la formation du carbone dense et brillant. En outre, leur difficile décomposition permet aux carbures indécomposés de souder

entre elles les particules de noir de fumée résultant de la portion des carbures hydrogénés profondément atteints par la chaleur.

La température la plus convenable à cette décomposition est d'environ 1000° à 1200° C.; elle doit être soutenue pendant toute la durée de l'expérience, c'est-à-dire jusqu'à ce que la cornue soit menacée d'obstruction : on en est averti par la difficulté qu'on éprouve à faire mouvoir une tige de fer dans l'axe de la cornue; la circulation des vapeurs doit être modérée, afin d'arriver au minimum de noir de fumée condensé.

La cornue le plus réfractaire possible doit être lisse à l'intérieur, et, pour diminuer l'adhérence du carbone qui va s'y déposer, nous avons jugé à propos d'enduire à l'avance son intérieur avec une pâte composée de noir de fumée et d'huile lourde qu'on applique au moyen d'une brosse oblongue et douce emmanché d'un bâton.

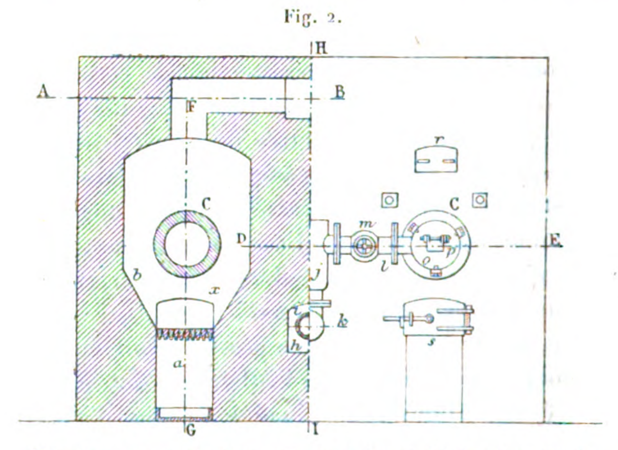
Nous avons adopté la forme cylindrique comme étant la plus convenable pour utiliser le mieux le rayonnement du calorique à son intérieur. Enfin son diamètre est de $0^m,20$ à $0^m,30$, sur une longueur d'environ $2^m,50$ pour une épaisseur de $0^m,07$.

Le chauffage de la cornue se fait par le contact direct du combustible (coke), dont elle reste entourée sur une épaisseur d'environ $0^m,15$ à $0^m,20$. Nous signalons encore un moyen très efficace et qui nous a fait présumer sa réussite en grand : c'est l'interposition, dans l'axe du tube réfractaire, d'une plaque mince de porcelaine émaillée, occupant toute la longueur du cylindre réfractaire et d'une hauteur égale aux $\frac{2}{3}$ de son diamètre intérieur. Cette disposition diminue de beaucoup la production du noir de fumée et favorise singulièrement la formation des plaques homogènes et de plus en plus épaisses de carbone graphitoïde dur et brillant.

Une lame de platine produit un effet analogue, mais

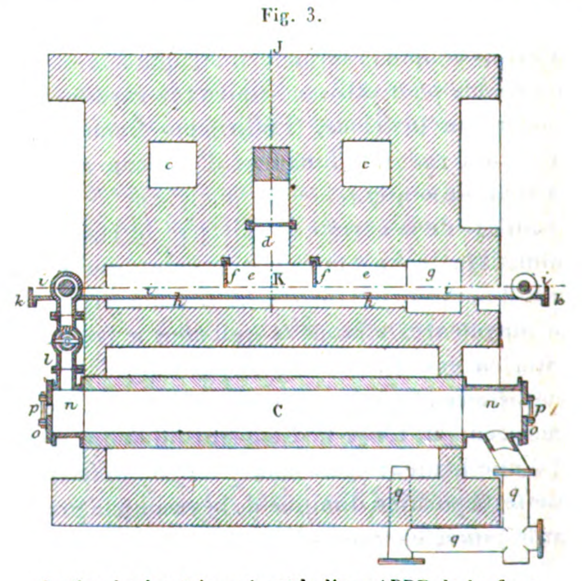
nous ne conseillons pas son emploi industriel, par cette

Fig. 2.



Élévation, coupe du four suivant la ligne JK du plan *fig.* 3.

Fig. 3.

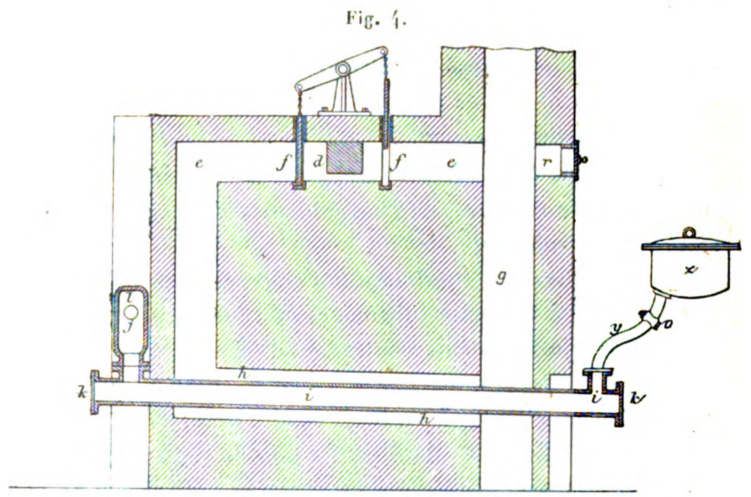


Section horizontale, suivant la ligne ABDE de la *fig.* 2.

seule raison que ce métal se transforme à la longue en

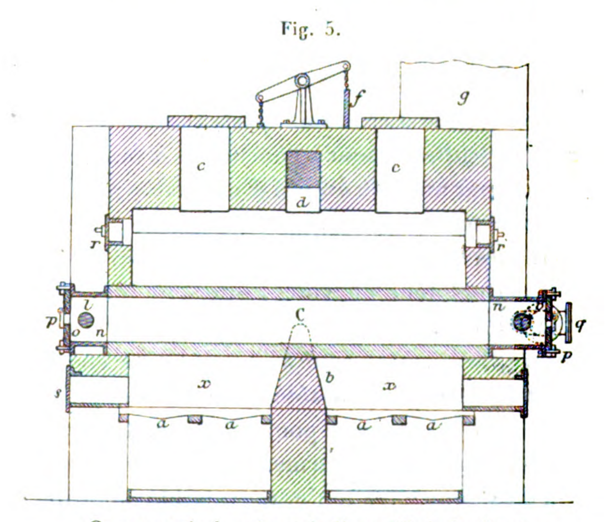
carbure ou fonte de platine. Nous arrivons à la disposition

Fig. 4.



Coupe verticale suivant la ligne HI de la *fig.* 2.

Fig. 5.



Coupe verticale suivant la ligne FG de la *fig.* 2.

du four, qui nous a paru, d'après ce qui précède, le plus

favorable à la préparation industrielle du carbone pur graphitoïde.

Le fourneau est double et contient deux cornues *c*, *c*, échauffées chacune par un double foyer *x* disposé sur un autel *b*.

Chaque foyer a deux grilles *a*, deux portes *s* pour nettoyer la grille, deux ouvreaux *r* pour égaliser le combustible et deux ouvertures de chargement *c* à la partie supérieure de la voûte.

Les produits de la combustion s'échappent par un carneau *d* placé à la partie supérieure de la voûte et communiquant avec un carneau central *e*, d'où ils peuvent être dirigés directement dans la cheminée *g*, où ils n'arrivent qu'après avoir chauffé dans le carneau *h* le tube *i* en fonte, où se trouve l'huile à distiller. Le double registre *ff* sert à obtenir ce résultat.

L'huile à distiller, placée dans une chaudière fermée *z*, arrive par un tube *y* à robinet *v* dans le bouilleur, muni de deux rondelles à brides *kk* pour en faciliter le nettoyage.

Les produits de la distillation passent dans le réservoir de vapeur *j* et se distribuent à gauche et à droite, à chacun des carneaux, par un tube *l* muni d'une valve *m*. Ce tube *l* arrive dans la tête en fonte *n* de la cornue *c*, laquelle est fermée par une rondelle *o* pourvue d'un diaphragme *p* à charnière, permet tant de voir l'intérieur du fourneau pendant la marche.

A l'arrière, la cornue porte aussi une tête en fonte, à laquelle est fixé le tube en tôle *q* donnant issue aux gaz qui se rendent dans le foyer pour y brûler. Ce tube *q* est muni de diaphragmes qui permettent d'enlever le noir de fumée, qu'on y rencontre toujours en faible quantité.

Nous regrettons vivement que nos ressources trop limitées ne nous aient point permis de terminer ce long travail par des expériences comparatives conduisant au

prix de revient du carbone pur graphitoïde, par les divers procédés qui sont décrits dans ce Mémoire; cette lacune trouve son excuse dans l'impossibilité où nous étions de disposer des fonds et de l'emplacement nécessaires à cette étude.

A priori, et dans l'état actuel de nos connaissances sur le carbone pur graphitoïde, nous serions disposé à considérer la purification des carbones impurs comme moins onéreuse que la fabrication directe du carbone pur. Nous appuyons notre opinion sur le fait du déchet considérable qu'on éprouve à débiter le carbone dur des cornues à gaz en petits cylindres ou rectangles; or ce déficit ne change pas lorsqu'on vient à tailler du carbone pur, mais la valeur des débris en sera augmentée à cause de la valeur plus grande du carbone pur, obtenu par la décomposition des carbures d'hydrogène. On aurait pu aussi se proposer de pulvériser du carbone dur des cornues à gaz, de le purifier par l'un des trois procédés décrits précédemment, d'en faire une pâte très ferme avec très peu d'huile lourde de houille ou de goudron; de mouler tout sous forte pression dans une enveloppe métallique.

Il suffit alors de chauffer légèrement pour obtenir une forte agglutination, et de placer enfin ce carbone démoulé dans le second des appareils décrits, pour y subir et achever l'agrégation et le durcissement convenables.

Sous l'influence d'un carbure d'hydrogène décomposé par une haute température, ce mode de préparation est certainement très rationnel, mais il n'évite pas les déchets résultant du travail mécanique ayant pour objet la division, soit en cylindres, soit en petits rectangles, du carbone ainsi purifié.

Il nous reste maintenant à donner, dans un Tableau général, le résumé des essais photométriques entrepris avec les différents charbons étudiés précédemment.

RÉSULTATS OBTENUS AVEC DIFFÉRENTS CARBONES.

(*Expériences du* 21 *janvier* 1862,

DÉSIGNATION des charbons mis en expérience.	LONGUEUR DES CHARBONS négatifs, positifs, avant l'essai photométrique.	LONGUEUR DES CHARBONS négatifs, positifs, après l'essai photométrique.	LONGUEUR DES CHARBONS usée durant l'essai photométrique.	DURÉE de l'essai photométrique.	LONGUEUR DES CRAYONS négatifs, positifs, usée en 24 heures.	LONGUEURS TOTALES des deux crayons usées en 24 heures.
Graphite Alibert non purifié............	c — 8,3 + 8,45	c — 8,2 + 8,3	c — 0,10 + 0,15	m 4	c — 36,0 + 54,0	c 90,0
Carbone des cornues purifié par la potasse..............	—10,0 +10,1	— 8,15 + 8,75	— 1,85 + 1,35	17	—156,7 +114,3	271,0
Carbone des cornues non purifié........	— 8,7 + 8,5	— 5,9 + 6,5	— 2,8 + 2,0	23	—175,0 +125,2	300,2
Carbone Curmer.....	—10,2 +10,1	— 8,6 + 9,3	— 1,6 + 0,8	5	— 260,8 +130,4	391,2
Carbone des cornues purifié par l'acide fluorhydrique......	— 8,4 + 8,5	— 7,4 + 7,5	— 1,0 + 1,0	11	—130,9 +130,9	261,8
Carbone non brillant et plus dur.......	— 4,8 + 4,9	— 3,5 + 4,1	— 1,3 + 0,8	15	— 38,5 + 76,8	115,3
Carbone pur et brillant..............	— 5,9 + 6,0	— 4,7 + 5,6	— 1,2 + 0,4	8	—216,0 + 72,0	288,0
Carbone Alibert purifié par l'acide fluorhydrique..........	— 8,6 + 8,6	— 7,2 + 7,3	— 1,4 + 1,3	16	—126,0 [illegible]7,0	243,0

APPLIQUÉS AUX MÊMES EXPÉRIENCES PHOTOMÉTRIQUES.

à l'Atelier central des phares, à Paris.)

POIDS DES CRAYONS négatifs, positifs, avant l'essai photométrique.	POIDS DES CRAYONS négatifs, positifs, après l'essai photométrique.	POIDS DES CRAYONS négatifs, positifs, usé durant l'essai photométrique.	POIDS DES CRAYONS négatifs, positifs, usé en 24 heures.	POIDS TOTAL des deux crayons usé en 24 heures.	POUVOIRS LUMINEUX des divers charbons comparés à celui d'une lampe Carcel brûlant 42gr d'huile à l'heure.	OBSERVATIONS DIVERSES.
gr −4,850 +4,736	gr −4,470 +4,435	gr −0,380 +0,301	gr −136,7 +108,3	245,0	55,14	Affaiblissement très fréquent de la lumière; rougit facilement.
−4,890 [illegible],640	−3,255 +3,111	−1,635 +1,529	−138,4 +135,3	273,7	69,44	Clarté invariable; rougit presque en entier.
−3,759 +4,140	−2,210 +2,760	−1,549 +1,380	− 97,0 + 86,4	183,4	71,9	Affaiblissements très fréquents de la lumière; rougit peu.
−2,487 +2,899	−0,995 +1,475	−1,492 +1,424	−427,6 +410,0	837,6	82,6	Très rares affaiblissements de la lumière; rougit sur une grande étendue et se coupe à la base.
−4,005 +3,880	−3,225 +3,108	−0,780 +0,772	−102,0 +101,0	203,0	85,76	Quelques affaiblissements de la lumière.
−3,005 +2,912	−2,232 +2,314	−0,773 +0,598	− 74,2 + 57,4	131,6	100,00	Clarté invariable, fixité de l'arc voltaïque; rougit très peu.
−2,611 +3,180	−1,910 +2,585	−0,701 +0,595	−126,0 +107,0	233,0	100,00	Clarté invariable, fixité de l'arc voltaïque; rougit très peu.
−4,466 +4,709	−3,048 +3,545	−1,418 +1,164	−127,6 +104,7	232,3	115,62	Rares affaiblissements de lumière causés par le déplacement de l'arc voltaïque; rougit facilement.

CONCLUSIONS.

Le pouvoir lumineux et la fixité de l'arc voltaïque d'un carbone pur obtenu soit par voie directe, soit par voie de purification, s'accroît en même temps que la densité, sa dureté, sa pureté.

Le carbone graphitoïde naturel de la Sibérie, dont le Conservatoire de Paris possède une riche collection donnée par M. Alibert, jouit de cette propriété singulière et inattendue, d'acquérir par la purification un pouvoir lumineux double de celui qu'il présentait à l'état naturel, pouvoir qui surpasse de $\frac{1}{6}$ celui même des carbones purs artificiels; ajoutons qu'un carbone pur artificiel très dur et brillant nous a donné un pouvoir éclairant s'élevant jusqu'à 236 carcels. Voici enfin quelques densités prises sur divers échantillons de graphite de Sibérie et comparées à d'autres densités de carbone provenant des cornues à gaz.

Malgré la dureté plus grande de ces derniers, on voit que leurs densités sont généralement inférieures à celles du graphite de Sibérie, ce qui explique la supériorité du pouvoir lumineux du graphite naturel de Sibérie, lorsqu'il a été purifié.

DÉSIGNATION des graphites.	DENSITÉ ramenée à 0 degré.	CENDRES pour 100 de carbone	CENDRES enlevées par l'acide FlH pour 100 de carbone.	CENDRES restantes après l'action de l'acide FlH pour 100 de carbone.
Graphites russes, n° 1.	2,3156	"	"	"
» n° 2.	2,2874	8,674	7,907	0,767
» n° 3.	2,2855	5,184	4,284	0,900
» n° 4.	2,4177	"	"	"
» n° 5.	2,3500	"	"	"
Graph. des cornues, n° 1.	1,9032	3,602	0,502	3,100
» n° 2.	1,9935	3,378	0,216	3,160

LES EXPLORATIONS DES GRANDES PROFONDEURS DE LA MER FAITES A BORD DE L'AVISO « LE TRAVAILLEUR »;

PAR M. A. MILNE EDWARDS,
DE L'ACADÉMIE DES SCIENCES.

Lu dans la séance publique annuelle des cinq Académies, du 25 octobre 1882.

Il y a vingt-cinq ans, un célèbre naturaliste anglais, Thomas Bell, écrivait les dernières pages d'un ouvrage consacré à l'histoire des Crustacés de la Grande-Bretagne. Il croyait avoir élevé un monument durable, et il se flattait que ses successeurs auraient peu de choses à ajouter à celles qu'il avait fait connaître. « Les mers de l'Europe occidentale, me disait-il, ont été si bien étudiées, qu'il faut renoncer à l'espoir d'y trouver encore des animaux qui aient échappé à nos recherches. » Combien il aurait été étonné en apprenant que, quelques années après, des découvertes inattendues révéleraient dans le sein des eaux tout un monde d'êtres inconnus et que, même près de nos côtes, l'Océan est une mine inépuisable de richesses dont on n'a encore exploité que les filons superficiels!

Les faits nouveaux, dévoilés depuis cette époque, ont profondément modifié les idées qui avaient cours dans la Science. On pensait que la vie est impossible dans les abîmes de la mer et que les eaux y sont condamnées à l'obscurité, à la solitude et à l'immobilité. On aurait été fort mal venu à exprimer un doute à cet égard, et les hommes les plus compétents auraient donné des raisons excellentes pour prouver que les lois de la nature s'opposent à l'existence d'êtres animés dans les conditions réalisées au fond de l'Océan. C'était la pression qu'une co-

lonne d'eau de plusieurs milliers de mètres exercerait sur des organismes délicats, c'était l'absence de la lumière, la lenteur du renouvellement de l'eau, c'était enfin le manque d'algues et de toute matière végétale. A ceux qui seraient encore restés incrédules, ils auraient d'ailleurs répondu que l'expérience était d'accord avec la théorie et qu'un éminent professeur d'Edimbourg, Ed. Forbes, avait constaté, à la suite de nombreux sondages, que, dans la mer Egée, les animaux, très abondants près de la surface, deviennent de plus en plus rares à mesure que l'on atteint les couches profondes, et qu'au delà de 450^{m} on ne trouve plus aucun être vivant.

Devant tant de preuves, il fallait se déclarer convaincu et admettre ce que démontraient la théorie et l'expérience; aussi plusieurs observations faites à diverses époques par des navigateurs habiles passèrent-elles inaperçues. Lorsque le capitaine Ross et plus tard Wallich ramenèrent quelques animaux sur les cordes de leurs sondes descendues à une profondeur de plus de 1000^{m}, on supposa que ces êtres avaient été accrochés au passage, au moment où ils nageaient près de la surface, ou qu'ils avaient coulé à fond après leur mort et que c'étaient des cadavres ou des débris qui s'étaient attachés à l'appareil sondeur.

En 1861, des observations dues à un naturaliste français jetèrent quelque lumière sur la question de la distribution de la vie dans les abîmes de la mer. Elles furent faites grâce à un concours heureux de circonstances. Les câbles télégraphiques qui, supprimant les distances, vont sous les eaux porter la pensée d'un continent à l'autre, ont nécessité une étude sérieuse de la configuration du lit des mers. Il faut, pour les placer, non seulement connaître la nature de la couche sur laquelle ils reposent, mais il faut aussi déterminer la profondeur où ils sont immergés. Les sciences peuvent tirer profit de ces études. En 1860, le câble jeté entre la Sardaigne et l'Algérie fut

brisé; les ingénieurs de la Compagnie télégraphique parvinrent à grand'peine à repêcher les tronçons au milieu d'une vallée profonde de 2500^{m}. Les opérations nécessaires pour rechercher un câble, pour le réparer et pour le replacer, sont longues, difficiles et coûteuses; il importait donc, pour prévenir de nouveaux accidents, de se rendre un compte exact des causes de la rupture. De nombreux animaux étaient fixés sur l'enveloppe protectrice de gutta-percha : était-ce leur action qui avait affaibli le fil conducteur? On pouvait les supposer coupables, car il est des espèces qui, en apparence faibles et inoffensives, parviennent à perforer les bois les plus résistants, les pierres les plus dures. Je fus consulté à ce sujet, et notre collègue M. Mangon, alors professeur à l'École des Ponts et Chaussées, me remit divers morceaux du câble encore couverts de leurs habitants. C'était un véritable trésor que j'avais entre les mains; quelle bonne fortune pour un naturaliste de pouvoir étudier des êtres provenant d'une profondeur de plus de 2^{km}, ayant vécu là, bien plus, y étant nés et s'y étant développés! On en avait la preuve en voyant de véritables familles de polypiers, composées d'individus de tous les âges, dont le pied s'était moulé sur la surface du câble. Le fait par lui-même était d'un grand intérêt; mais il en prenait plus encore à raison des caractères de ces animaux. Les uns n'offraient aucune ressemblance avec les espèces littorales de la Méditerranée, et leurs formes étaient inconnues; d'autres avaient déjà eu des représentants aux époques géologiques et avaient été trouvés à l'état fossile dans les terrains tertiaires de Sicile et d'Italie, mais les zoologistes n'avaient pas encore constaté leur présence dans les mers actuelles; d'autres enfin étaient considérés comme de véritables raretés sur les côtes méditerranéennes. D'aussi heureuses trouvailles valent bien un câble télégraphique, et les naturalistes ne peuvent s'empêcher de souhaiter timide-

ment que des accidents aussi fructueux se renouvellent encore.

Ces observations ont été communiquées à l'Académie il y a plus de vingt ans, mais elles ne purent être étendues et confirmées que longtemps après. Pour les poursuivre, il aurait fallu des moyens d'action dont ne disposent pas les hommes de science et que les laboratoires ne peuvent leur fournir. L'intervention de l'Etat était nécessaire, et un grand navire pourvu d'un outillage puissant était indispensable pour fouiller le lit des mers. Dans notre pays, on oublie trop souvent de faire l'application immédiate des découvertes et des idées; on laisse à d'autres le soin d'en tirer avantage, quitte à le regretter ensuite. C'est ce qui est arrivé pour les recherches sous-marines, et, avant nous, la Suède, l'Amérique, l'Angleterre, ont envoyé des bâtiments parcourir l'Océan pour en sonder les mystères.

Une nation comme la France ne pouvait cependant rester étrangère à ce grand mouvement scientifique dont elle aurait dû être l'instigatrice. Le gouvernement comprit qu'il était de son devoir d'y participer et de concourir à la solution des problèmes que les autres peuples mettaient à l'étude, et, en 1880, tous les naturalistes applaudirent en apprenant que, grâce à l'initiative du Ministre de l'Instruction publique, notre Marine allait prêter un actif concours aux recherches zoologiques. Un aviso à vapeur, le *Travailleur,* prédestiné par son nom au rôle qu'il devait remplir, fut armé dans le port de Rochefort, pourvu de tous les appareils nécessaires, et mis à la disposition d'une Commission scientifique pour aller scruter les profondeurs des eaux ([1]).

([1]) Les naturalistes qui ont pris part aux diverses expéditions du *Travailleur* sont M. A. Milne Edwards, M. le marquis de Folin, M. L. Vaillant, M. E. Perrier, M. Perier de Bordeaux, M. Marion, M. P. Fischer et M. Sabatier.



La première année, le *Travailleur* borna ses recherches au golfe de Gascogne. C'était une campagne d'essai entreprise avec une certaine appréhension et non sans quelques inquiétudes de la part de ceux qui en avaient la direction. Le succès dépassa toutes les espérances, et, dès les premiers jours, les sondes, les dragues et les autres appareils fonctionnèrent à merveille; les filets nous rapportaient des animaux inconnus pêchés à plus de 3^{km} de profondeur.

La seconde année, forts de l'expérience acquise, les naturalistes du *Travailleur* étendirent le champ de leurs recherches jusque dans le bassin occidental de la Méditerranée. Les côtes de la Péninsule Ibérique, de la Provence, de la Corse, de l'Algérie et du Maroc, ainsi que le détroit de Gibraltar, furent successivement visités et fournirent un contingent important de faits nouveaux d'une valeur incontestable.

Cet été, notre vaillant petit navire s'est avancé jusqu'aux îles Canaries et la moisson a été plus riche encore que celle des années précédentes.

Si nous avons réussi dans notre mission, nous le devons à la Marine, qui avait su en préparer et en assurer le succès; nous le devons aux officiers qui ont été nos collaborateurs infatigables, et les noms de MM. les lieutenants de vaisseau E. Richard et T. Parfait, qui ont successivement commandé le bâtiment, sont inséparables de l'œuvre accomplie par le *Travailleur*. Je suis heureux d'exprimer ici les sentiments que m'a inspirés la vie du bord pendant les longues heures de trois croisières qui ne représentent pas moins de 6000 lieues parcourues. Nos officiers de marine, éloignés de leur pays par les devoirs qu'ils ont à remplir, ne sont pas assez connus. Comment peut-on apprécier de loin tout ce qu'il leur faut d'énergie, d'abnégation et de science, pour surmonter les difficultés de leur vie de tous les jours! Nous savons qu'ils ont la religion du

drapeau national, et que, lorsqu'il s'agit de le faire respecter, ils ne comptent pour rien leur vie. Peut-être ne savons-nous pas assez qu'ils défendent l'honneur de ce même drapeau dans des luttes moins brillantes, et cependant non moins glorieuses, sur des champs de bataille où ils ont à combattre l'ignorance, les éléments, les maladies, où il n'y a pas de sang à répandre, mais des conquêtes scientifiques à faire.

Vous me permettrez de ne pas décrire avec détail l'outillage indispensable à nos recherches : ce serait fort long, car il est très compliqué. Ce sont d'abord des appareils destinés à déterminer la profondeur et la nature du lit de la mer, puis des dragues et des filets de taille, de poids et de forme variés qui, traînés lentement, ramassent les animaux épars sur le fond; ce sont aussi des thermomètres indiquant la température des différentes couches d'eau, et enfin des récipients construits de manière à se fermer à un moment donné et à emprisonner un échantillon du liquide au milieu duquel ils sont plongés. Des machines à vapeur mettent tout cet attirail en mouvement, car les poids énormes qu'il faut relever avec rapidité résisteraient aux efforts réunis d'un équipage nombreux. Pendant nos trois campagnes, le treuil à vapeur a déroulé et enroulé environ 1200000^{m} de fil de sonde ou de corde de drague. Nous avons atteint dans le golfe de Gascogne des profondeurs de plus de 5000^{m}, et nous en avons encore retiré des animaux vivants.

Ces opérations sont difficiles à conduire; il faut qu'elles se fassent par une mer calme. Aussi la grande préoccupation, à bord du *Travailleur*, était l'état du ciel, la direction du vent, la marche du baromètre. Nos engins de pêche entraînaient avec eux jusqu'à 6000^{m} ou 7000^{m} d'un câble fort lourd et assez solide pour résister à une traction de 2000^{kg}; souvent ils étaient accrochés sur le fond par des roches aiguës, et le navire se trouvait ainsi ancré. Il fallait

des manœuvres longues et délicates pour dégager nos appareils, et quand une vague soulevait brusquement l'arrière du bâtiment, au moment où le câble était fortement tendu, elle en amenait la rupture, et la perte pouvait être irréparable. Il est facile de comprendre les précautions avec lesquelles on procédait; notre dragage d'un fond de 5100^m n'a pas duré moins de treize heures; commencé vers le milieu du jour, il n'était terminé qu'à 3^h du matin. Parfois les filets revenaient vides, soit que le lit de la mer ait été inhabité, soit que les appareils n'aient pas atteint le fond; mais le plus souvent ils étaient chargés de trésors zoologiques. Aussi, quand après des heures d'attente la lourde drague remontait lentement, c'était avec une vive émotion que nous cherchions à deviner de loin, à travers la transparence de l'eau, les surprises qui nous étaient réservées. Nous avons eu des déceptions cruelles, et jamais je n'oublierai une journée néfaste où la drague, chargée jusqu'aux bords de limon et de cailloux, sortait peu à peu de la mer; déjà nous pouvions distinguer des animaux bizarres et inconnus enchevêtrés dans les mailles du filet, quand, brutalement enlevée par une vague énorme, elle retomba de tout son poids, brisa les amarres qui la retenaient et alla retrouver les abîmes qu'elle venait de quitter. Les pêcheurs à la ligne supportent mal des déconvenues de ce genre; on se figure facilement ce qu'elles devaient être pour nous. D'autres journées suffisaient à payer toutes nos peines, et plus d'un heureux coup de filet nous a apporté la révélation de tant de faits nouveaux, qu'au milieu de nos richesses nous ne savions de quel côté diriger d'abord notre attention.

La vie abonde dans ces vallées sous-marines restées si longtemps fermées aux investigations. Ce ne sont pas les animaux des côtes qui descendent s'y réfugier; elles sont habitées par d'autres espèces, dont les formes étranges étonnent les naturalistes. La population des gouffres de

l'Océan n'a rien de commun avec celles des eaux superficielles. Il y a là deux couches sociales superposées l'une à l'autre; elles se tiennent chacune dans leur domaine, sans se connaître et sans se mélanger. Les couches inférieures n'ont aucune aspiration à s'élever pour occuper la place des couches supérieures, et ces dernières ne peuvent changer de milieu ; leur organisation s'y oppose. Les conditions de la vie des unes ne sont pas celles des autres; c'est ce qui en rend l'étude doublement instructive.

Pour recevoir les innombrables espèces que les explorations sous-marines ont fait connaître, les zoologistes ont dû beaucoup élargir les cadres de leurs classifications. Ils voyaient, avec surprise, des centaines de formes animales nouvelles s'intercaler entre des types organiques que l'on supposait fort distincts et que ces jalons intermédiaires rattachaient, au contraire, étroitement. Ce ne sont pas des représentants déshérités du règne animal qui sont ainsi relégués dans les abîmes; on y trouve des êtres très parfaits, et les poissons sont loin d'y être rares. Sur la côte du Portugal, à peu de distance de l'embouchure du Tage, le *Travailleur* avait jeté ses lignes sur un fond de 1500^m. En quelques heures, vingt et un requins furent capturés ; non pas des monstres énormes comme ceux qui suivent les navires à la recherche d'une proie, mais des poissons d'une taille encore fort respectable et de plus de 1^m de longueur. Évidemment ils vivent là en grandes troupes, mais jamais ils ne quittent leurs retraites, jamais on ne les voit près de la surface ou sur les rivages. Les crustacés, les mollusques, les zoophytes sont abondants, et quelques-uns atteignent des dimensions colossales, comparées à celles des espèces des mêmes groupes zoologiques qui habitent la surface.

La nature semble avoir oublié dans le fond des mers certains animaux qui vivaient déjà aux époques géologiques et qui constituent aujourd'hui les derniers survivants

d'une faune ancienne. On peut suivre fort loin la généalogie de quelques-unes de ces espèces; on a même cru un instant qu'on trouverait, cachés sous les eaux, les êtres dont les dépouilles se sont conservées dans les dépôts des époques secondaire et primaire, et que les belemnites, les ammonites, peut-être même les trilobites, habitaient quelques coins ignorés de l'Océan. On a dû renoncer à l'espérance de les y découvrir; néanmoins il est impossible de ne pas être frappé des analogies qui existent entre les dépôts actuels de nos vallées sous-marines les plus profondes et ceux qui datent de la période crétacée. Des organismes infiniment petits, que l'on nomme des foraminifères, s'y accumulent en nombre tellement considérable qu'ils constituent de puissantes assises ayant tous les caractères des bancs de craie du bassin parisien. Les dragues du *Travailleur* rapportaient souvent des milliards de ces êtres microscopiques à enveloppe rigide d'une remarquable élégance, et, dans le golfe de Gascogne, près de la côte d'Espagne, 1^{cc} de limon, puisé à 1100^{m} de la surface, contenait plus de 100000 de ces foraminifères. Peu à peu, leurs dépouilles forment des masses épaisses qui ensevelissent les animaux vivant sur le fond; c'est ainsi que les étoiles de mer, les oursins, les éponges et tant d'autres, sont enfouis peu à peu et préparent les fossiles de l'avenir.

Quelques naturalistes, frappés de la puissance des manifestations de la vie dans les abîmes de l'Océan, avaient pensé que le berceau de la matière animée s'y trouvait caché. Ils avaient cru le découvrir, et leur imagination avait assigné un rôle des plus importants à une sorte de gelée molle et assez semblable à du blanc d'œuf, que les dragues ramassent parfois sur le limon des grandes profondeurs. A leurs yeux, cette gelée était de la matière vivante en voie d'organisation spontanée; c'était un intermédiaire entre les corps inertes et les corps animés, c'était une

ébauche grossière qui, plus tard, à la suite de transformations graduelles, devait produire des épreuves plus parfaites. Ils lui avaient donné un nom, celui de Bathybius, et une place dans leurs classifications, à côté des Monères.

A bord du *Travailleur*, on s'était promis de ne rien négliger pour trouver et étudier le Bathybius. La recherche n'a pas été difficile. Souvent, au milieu de la vase, nous avons vu cette substance énigmatique; nous l'avons soumise à l'examen du microscope, et nous avons dû reconnaître qu'elle ne méritait pas l'honneur qui lui avait été fait et les pages éloquentes qui lui avaient été consacrées. Le Bathybius n'est qu'un amas de mucosités que les éponges et certains zoophytes laissent échapper quand leurs tissus sont froissés par le contact trop rude des engins de pêche. Le Bathybius, qui a beaucoup trop occupé le monde savant, doit donc descendre de son piédestal et rentrer dans le néant.

La lumière solaire pénètre difficilement à travers les couches de l'eau la plus transparente, et, au-dessous de quelques centaines de mètres, l'obscurité doit être complète. Comment donc se dirigent les animaux si variés qui y vivent? Les uns sont aveugles; ils marchent à tâtons et ils n'ont pour se guider que les perceptions du toucher, de l'odorat ou de l'ouïe; aussi remarquons-nous que, par un juste système de compensation, certains organes se développent outre mesure; les antennes de plusieurs crustacés dépourvus d'yeux sont d'une longueur extraordinaire : c'est le bâton de l'aveugle. D'autres animaux ont, au contraire, des yeux énormes et resplendissants de phosphorescence; ils portent ainsi partout avec eux un foyer lumineux qui explique le développement de leur appareil visuel. Cette phosphorescence s'étend souvent sur presque toute la surface du corps, et beaucoup d'espèces, surtout les étoiles de mer, les polypiers branchus et bien d'autres, étincellent dans l'obscurité.

Une nuit, notre filet remontait à bord, chargé de zoophytes rameux de la famille des Isis. Ils émettaient des lueurs d'un admirable effet; des éclairs verdâtres s'allumaient tout à coup pour s'éteindre et se rallumer encore, courant sur les tiges de ces coraux et s'y succédant avec une telle rapidité et une telle intensité qu'il nous était possible de lire à la clarté de ce singulier flambeau.

On admet généralement que la couleur est inséparable de la lumière et que les êtres qui ne voient jamais le soleil sont de nuances sombres ou pâles et effacées. Il n'en est pas toujours ainsi, car, dans les parties les plus obscures de l'Océan, habitent des animaux dont les teintes brillent d'un vif éclat; le rouge, le rose, le pourpre, le violet et le bleu sont répandus avec profusion. La plupart des crevettes qui foisonnent au fond des eaux sont d'une riche couleur carminée. Des holothuries énormes ont l'aspect de l'améthyste, et une grande étoile de mer dépasse en beauté celles qui sont répandues sur nos côtes; l'élégance de ses formes, ses vifs reflets orangés en font une véritable merveille. Découverte dans les mers du Nord par un naturaliste norvégien qui est aussi un poète distingué, elle a reçu de lui le nom de Brisinga. Ce nom, dans les légendes scandinaves, est celui de l'un des bijoux de la déesse Fréja et c'est en effet un charmant bijou que cette étoile des fonds de l'Océan.

Si les animaux pullulent jusque dans les régions les plus reculées des mers, les plantes en sont exclues; ces algues aux frondes vertes, rouges et violettes, si communes près des rivages, ne sauraient vivre dans l'obscurité, et elles cessent de se montrer dès qu'on descend au delà de 250^{m}. Où donc les animaux des abîmes puisent-ils leur nourriture puisqu'ils ne sauraient la constituer de toutes pièces aux dépens des éléments minéraux? Les végétaux seuls peuvent, avec les gaz de l'air et les corps inertes, élaborer les matières organiques qui servent ensuite à l'alimenta-

tion des animaux herbivores et, par leur intermédiaire, à celle des espèces carnassières. Il faut donc que la nourriture, préparée à la surface, sous l'influence des rayons solaires, tombe peu à peu comme une sorte de manne dans les déserts sous-marins où aucune plante ne peut croître.

A mesure que l'on s'élève sur les flancs d'une haute montagne, on sent le froid devenir de plus en plus vif; de même quand on s'enfonce dans la mer, on atteint peu à peu des couches presque glacées. Les grandes vallées de l'Océan sont traversées par des courants qui, partant des pôles, se dirigent vers l'Équateur. Au voisinage des îles Canaries, nos thermomètres, plongés à 4000^{m}, ne marquaient que + 2°, tandis que la température de l'eau qui nous entourait était de + 25°. Il en résulte que les conditions d'existence, si variées près des côtes, suivant le climat, deviennent uniformes à une certaine distance de la surface, et que les mêmes animaux peuvent alors habiter au nord et au sud, près des pôles et sous l'Équateur, pourvu qu'ils sachent se maintenir dans la couche dont la température leur convient. Ne nous étonnons donc pas si le *Travailleur* a trouvé, dans les profondeurs du golfe de Gascogne ou sur les côtes de la péninsule ibérique, à côté d'espèces que l'on croyait particulières aux régions du nord, d'autres espèces qui n'avaient été encore signalées que dans les mers des Antilles.

L'Océan nous a déjà beaucoup appris, mais il est loin de nous avoir révélé tous ses secrets; nous avons soulevé un coin du voile qui les cachait, et ce que nous avons vu est de nature à encourager de nouvelles explorations. Le Ministre de la marine et celui de l'instruction publique ne laisseront pas incomplète une œuvre aussi féconde, et ils ont pris les mesures nécessaires pour que l'année prochaine le *Travailleur* soit pourvu de machines nouvelles et très puissantes qui lui permettront d'atteindre des profondeurs plus considérables et de multiplier les dragages.

L'Académie doit remercier la Marine du concours empressé qu'elle donne aux recherches scientifiques. La mission du *Travailleur* n'est pas un fait isolé; en ce moment, dans chacune des stations choisies pour suivre le passage de Vénus sur le Soleil, des officiers de marine prennent part aux observations astronomiques, et un bâtiment de l'Etat, la *Romanche*, va rester pendant une année entière dans les parages inhospitaliers du cap Horn pour y faire des études de magnétisme et d'Histoire naturelle. Ces expéditions, qui ont la Science pour but, sont à la fois un honneur pour notre marine et une gloire pour notre pays.

LES LABORATOIRES ET L'ENSEIGNEMENT PRATIQUE DE LA CHIMIE.

LETTRE ADRESSÉE A M. DUMAS;

PAR M. R. D. SILVA,
Chef des travaux de Chimie analytique de l'École Centrale des Arts et Manufactures,

« MONSIEUR ET TRÈS VÉNÉRÉ MAÎTRE,

» En raison de la haute importance que vous attachez à toutes les questions relatives à l'enseignement de la Chimie, vous m'avez écouté avec une extrême bienveillance, lorsque, de retour de mon dernier voyage en Allemagne, je vous ai raconté ce que j'ai observé, en visitant un certain nombre de laboratoires de Chimie, et notamment ce que j'ai cherché à apprendre dans l'un de ces établissements, celui de l'Université d'Heidelberg, où son illustre directeur, M. le professeur Bunsen, m'a fait l'insigne honneur de m'accorder l'hospitalité.

» Vous avez cru qu'il serait intéressant d'exposer, par

écrit, ce que j'avais pris la liberté de vous communiquer verbalement.

» J'obéis à votre désir, non sans crainte et sans hésitation : en effet, le voyage que j'ai entrepris cette année, comme tous ceux que j'ai faits depuis plusieurs années déjà, ont été le résultat d'une initiative toute personnelle : je voulais surtout m'éclairer moi-même et faire tourner au profit de l'enseignement, dont j'ai l'honneur d'être chargé depuis neuf ans à l'École Centrale, les observations recueillies par moi dans les Universités ou dans les Écoles Polytechniques d'Allemagne et d'Angleterre.

» Outre ma déférence à votre si honorable invitation, une raison puissante me sollicitait encore à faire part au public de tout ce que j'ai vu. Je trouvais ainsi l'occasion de témoigner ma vive reconnaissance aux savants qui, à Aix-la-Chapelle, à Bonn, à Wiesbaden, à Stuttgart, et ailleurs, ont bien voulu me faire visiter leurs établissements ou m'admettre à travailler dans leurs Laboratoires.

» Parti de Paris au commencement de juillet de 1882, pour me rendre à Heidelberg, j'ai pris la route de la Belgique et du Rhin, pour voir sur mon passage les Laboratoires de l'Université de Liège, de l'École Polytechnique d'Aix-la-Chapelle, de l'Université de Bonn, de Wiesbaden, de l'École Polytechnique de Darmstadt, avant d'arriver à Heidelberg, où j'ai été assez heureux pour travailler pendant plus d'un mois.

» Dans mon précédent voyage en Allemagne, au mois d'octobre de l'année 1881, j'avais déjà visité les Laboratoires des Écoles Polytechniques de Carlsruhe et de Stuttgart; il y a quelques années j'avais vu les grands Laboratoires de Leipzig, ceux de Göttingen, j'avais visité aussi les Laboratoires de Copenhague et de Stockholm, ceux de South-Kensington, à Londres, ainsi que la remarquable École de Chimie de M. le professeur Roscoë, d'Owens College, à Manchester.

» Déjà la plupart de ces Laboratoires ont été décrits dans le Rapport adressé, en 1870, par M. Wurtz, au Ministre de l'instruction publique. Ceux qui ont été créés dans ces dernières années, tels que celui d'Aix-la-Chapelle, se trouvent décrits dans l'*Encyclopédie chimique* de M. Fremy. Faute de compétence pour toutes les questions de construction, d'appropriation et autres, je me bornerai à considérer ces établissements au point de vue de l'enseignement que l'on y donne.

» Cet enseignement, tel que je l'ai vu pratiquer, tel que l'expérience me le fait concevoir, exige de vastes locaux, des aménagements et des installations qu'il est intéressant d'indiquer. En effet, si pour les recherches scientifiques, un Schèele pourrait accomplir encore tant et de si grandes découvertes avec quelques produits et quelques fioles qu'il tirait de son humble officine, de même si pour l'exposition pratique, un Berzélius pourrait enseigner encore la Chimie dans une chambre, munie de deux tables en bois de sapin, et n'ayant d'autres produits que quelques réactifs, d'autres ustensiles qu'une lampe à alcool, un chalumeau et quelques creusets ([1]), il n'est pas permis à tout le monde de réaliser ce que font les Schèele et les Berzélius.

» Comme Laboratoire pouvant répondre à toutes les exigences de l'enseignement chimique actuel, sans réclamer un établissement tel que cet incomparable palais consacré à la Chimie à Aix-la-Chapelle, je choisirais une série de Laboratoires construits à l'imitation de ceux de Owens College, à Manchester. L'espace, la lumière, l'air y sont à profusion. Dispositifs pour les plus grandes opérations, comme pour les plus délicates; *niches* à évaporation, trompes à eau, étuves chauffées par la vapeur; fourneaux à vent, moufles, tout y est disposé avec une prévoyance

([1]) WOEHLER, *Jugend-Erinnerungen eines Chemikers* (*Berichte deutch. chem. Gesellschaft*, de 1875).

admirable et dans des proportions qui conviennent à une grande École de Chimie proprement dite, et qui conviendraient aussi à une École, comme notre École centrale des Arts et Manufactures, où l'étude de la Chimie forme une branche importante d'enseignement.

» Dans ce vaste ensemble, on établirait des départements consacrés à la pratique des principales préparations, au travail des analyses qualitatives et quantitatives, à la purification des produits destinés à l'analyse, enfin à un très grand nombre d'analyses industrielles, au nombre desquelles il faut comprendre les analyses des produits agricoles. Un modèle du genre est l'excellente École de Wiesbaden, dirigée par M. le professeur Fresenius. Je l'ai visitée en détail, grâce à l'obligeance de M. le D[r] Heinrich Fresenius.

» Par cette richesse de moyens d'action, il est facile de juger quelle somme de travail exigerait un enseignement qui répondrait à toutes ces branches d'étude; mais, comme le but que se proposent d'abord un grand nombre de *praticants* ou étudiants ne comporte pas les applications industrielles de la Chimie, il y a lieu d'examiner des Laboratoires plus spécialement destinés à l'enseignement des parties fondamentales de la Science. Le Laboratoire de M. le professeur Bunsen, à Heidelberg, est le type des établissements de ce genre.

» Ayant eu la bonne fortune d'y travailler pendant plus d'un mois, lors de mon dernier voyage en Allemagne, j'ai peut-être le droit de m'arrêter un peu sur l'enseignement de cette École si justement célèbre.

» Les *praticants* de ce Laboratoire, au nombre de 70 environ, peuvent être répartis en trois catégories : élèves commençants, qui se livrent à la pratique de l'analyse qualitative et des préparations ; *praticants* qui font des analyses quantitatives, des analyses de gaz et des analyses volumétriques; enfin *praticants* devenus chimistes qui poursuivent des recherches originales.

Cette première instruction pratique n'exige pas moins de cinq à six semestres, ou environ trois années scolaires; mais, assez souvent, les étudiants chimistes des Universités allemandes consacrent un temps plus considérable à l'étude de la Chimie pratique, et alors ils fréquentent encore d'autres laboratoires, soit pour y poursuivre des études différentes, telles que celles relatives à la Chimie organique, soit pour acquérir de nouvelles méthodes de travail propres à d'autres Maîtres.

Quoique dans les laboratoires d'Heidelberg il y ait trois *assistants*, le professeur directeur suit les travaux de tous ses élèves, tout en faisant sept leçons d'amphithéâtre par semaine, dont deux le samedi. Il y traite l'histoire générale des métalloïdes et des métaux, et l'analyse qualitative dans son ensemble et dans ses plus hautes généralités. L'analyse quantitative y est presque exclusivement étudiée au point de vue pratique.

» Auteur de nombreuses méthodes d'analyses, y compris l'analyse spectrale, dont la découverte a immortalisé son nom, M. le professeur Bunsen a fait établir dans ses Laboratoires les dispositifs nécessaires à la pratique de ses méthodes. J'en donnerai un exemple.

» Après avoir imaginé la lampe à gaz qui porte son nom et qui donne au chimiste le plus commode moyen de chauffage qui ait jamais existé, le professeur Bunsen analysa les différentes parties de cette flamme. Dans une certaine zone prise sur un plan perpendiculaire à l'axe de la lampe, il a trouvé que cette flamme possède des propriétés réductrices, des propriétés oxydantes et son pouvoir calorifique maximum. Les propriétés réductrices sont situées dans l'enveloppe interne, qui limite le noyau obscur de la flamme, et les propriétés oxydantes dans les bords de l'enveloppe externe de cette même zone. Si donc on choisit un petit support très mince, absorbant peu de chaleur, et à l'aide duquel on puisse porter des essais à ces

différentes parties de la flamme, on pourra y produire les effets que l'on réalise avec les flammes du chalumeau. C'est ce que l'expérience a montré.

» Les supports dont il est question sont des fils de platine très fins, à l'extrémité desquels on fait des perles. Dans ces perles, on dissout des substances métalliques, qui, étant réduites ou oxydées, communiquent à ces perles les couleurs qui les caractérisent.

» Au-dessus de la région, où se trouve la zone des propriétés réductrices et oxydantes, apparaît une pointe un peu éclairante, *mais non fuligineuse,* si l'on diminue l'accès de l'air en tournant tant soit peu la virole qui peut permettre de fermer les ouvertures inférieures de la lampe. Cette pointe un peu éclairante, qui possède des propriétés réductrices très énergiques, est la zone de réduction supérieure. Que l'on y porte, dans un petit faisceau d'amiante, une parcelle d'un mélange de sulfure d'arsenic et de sulfure d'antimoine, et que l'on place, en même temps, très peu au delà de l'extrémité de la flamme, le fond d'une capsule de porcelaine, vernie à l'extérieur et remplie d'eau froide; sur le fond de la capsule se dépose une couche très mince et invisible. Que l'on y porte, avec une baguette, une goutte d'une dissolution neutre d'azotate d'argent, et que l'on y dirige un courant d'air un peu chargé de vapeur d'ammoniaque, alors il se produira une pellicule d'un jaune-citron d'arsénite d'argent. Si l'on continue ensuite à diriger, sur cette pellicule jaune, un courant d'air, cette fois, surchargé de vapeur d'ammoniaque, on dissoudra l'arsénite d'argent et on fera apparaître la tache noire qui caractérise l'antimoine. Voilà des résultats qui difficilement pourraient être obtenus à l'aide du chalumeau. Cependant, tout ceci ne détrône pas encore l'antique instrument si cher à Berzelius.

» En effet, où sont les réductions que l'on exécute sur le charbon? Nous allons voir comment y supplée le génie de l'illustre professeur de Heidelberg. M. Bunsen prend

un bois d'allumette et le plonge dans une dissolution très concentrée de cristaux de carbonate de soude; il dessèche cette allumette à la flamme du gaz, la plonge de nouveau dans la même dissolution, et, cette fois, la carbonise jusqu'au tiers de sa longueur. Sur ce petit bâton de charbon, imprégné de carbonate de soude, il met une parcelle de substance métallique *convenablement préparée* et le porte alors dans cette partie plus chaude de la flamme, que j'ai mentionnée plus haut. Là, il y a réduction complète et production de globules ou de parcelles métalliques, qui se prêtent merveilleusement à un examen ultérieur aussi facile que précis.

» Cette fois, voilà le chalumeau tout à fait remplacé.

» Cette méthode si délicate et si élégante est susceptible d'être fort généralisée; et dans ces essais dits préliminaires, si importants pour les analyses, elle permet au chimiste d'acquérir des données nombreuses sur la nature de la substance que l'on examine : c'est un résultat que l'on n'obtiendrait pas à un aussi haut degré, au moyen du chalumeau.

» Il est bon de consigner encore un progrès très réel introduit par le professeur Bunsen dans une autre direction. Tout le monde sait combien longues, combien laborieuses sont la plupart des opérations ordinaires de la Chimie et notamment celles qui se rapportent à l'analyse quantitative : dans ces nouveaux Laboratoires tout est disposé pour que le *praticant* effectue le maximum de travail, ou, ce qui revient au même, qu'il dépense le minimum de temps. En effet, dans la plupart de nos Laboratoires, on met une demi-journée, au moins, pour réussir à peine à bien laver un précipité d'hydrate de fer ou d'aluminium; c'est une opération que l'on effectue en une heure à l'aide de l'appareil à succion dit *trompe à eau*, inventé par le professeur Bunsen. Est-il nécessaire de dire que la partie du Laboratoire de Heidelberg consacrée à l'analyse quanti-

talive est pourvue d'un grand nombre de ces trompes à eau très puissantes, et que chaque *praticant* trouve à sa place un de ces appareils à faible succion pour les filtrations ordinaires?

» En terminant cette énumération rapide de tout ce que j'ai vu, je ne puis omettre la mention spéciale d'un fait important qui ressort de l'ensemble de mes observations : c'est la prédominance constante de l'enseignement pratique sur l'enseignement théorique. Il faut signaler ce fait d'une manière toute particulière à l'attention de ceux qui sont appelés à diriger, en France, l'enseignement des Sciences.

» Cette préférence pour les travaux de Laboratoire se remarque dans tous les établissements où l'on enseigne la Chimie, en Allemagne comme en Angleterre. L'exposition orale ne vient que comme complément de cette instruction par l'expérience.

» Je me suis efforcé de montrer dans les lignes qui précèdent comment l'enseignement pratique de la Chimie est cultivé dans les deux pays, que j'ai visités plus particulièrement; j'ai tiré de cette étude quelques conclusions sur la méthode qui m'a paru convenir à la direction des travaux pratiques, en insistant sur la prépondérance qu'il faut leur accorder dans l'étude générale de la Chimie proprement dite.

» Ces considérations, inspirées par un grand désir d'apprendre, sont l'expression d'un respect profond pour les hommes éminents qui savent descendre des sphères supérieures, où leur génie les a placés, pour instruire tous ceux qui veulent s'éclairer, fidèles à ce noble sentiment que la science est pour les esprits élevés une commune patrie.

Paris, septembre 1882.

TABLE DES MATIÈRES,

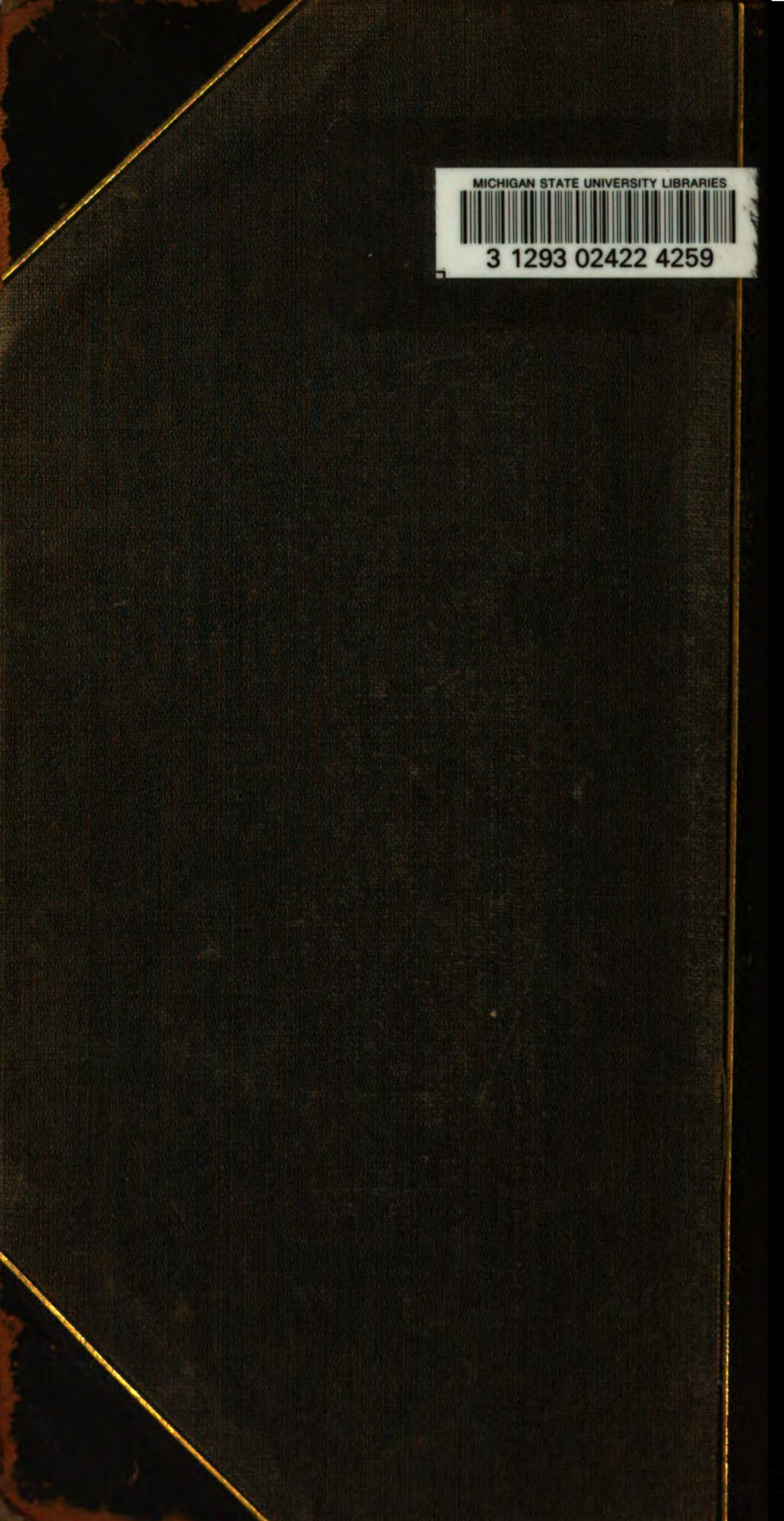
TOME XXVII (5e SÉRIE).

PLANCHES.

FIN DE LA TABLE DES MATIÈRES DU TOME XXVII (5e SÉRIE).

7444 Paris. — Imprimerie de GAUTHIER-VILLARS, quai des Augustins, 55.

C[illegible] DEPT.
7628
5 A613
5.ser.
t.25-27


MICHIGAN STATE UNIVERSITY LIBRARIES
3 1293 02422 4259